Die Kupfersalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. UNIV. ERLANG. BIBL.

vorgelegt von

Ernst Kellerhoff
aus Iserlohn.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1911.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.
1911.

215

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543502_0060

Meiner Mutter.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	1—11
A. Chronologische Übersicht der Literaturangaben	1—9
B. Kurze Zusammenfassung des bisher Bekannten	9—10
C. Aufgabestellung für diese Arbeit	10—11
II. Theoretischer Teil	11—15
III. Experimenteller Teil	15—57
A. Versuchsanlage	15—26
1. Kritik der indirekten Methode	15—16
a) Die Methode selbst	15
b) Die Genauigkeit der Methode	16
2. Vorarbeiten	16
a) Darstellung der Lösungen und ihre Aufbewahrung	16
b) Analysen	18
3. Zusammenbringen der Lösungen und Probeentnahme	25
a) Luftunempfindliche Lösungen	25
b) Luftempfindliche Lösungen	25
B. Versuchsdaten	26
a) Kupfersulfat und Ferrocyankalium	27
b) Kupfersulfat und Ferrocyannatrium	28
c) Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure	29
d) Kupfersulfat und Ferricyankalium	30
e) Kupferchlorür und Ferrocyankalium	31
f) Kupferchlorür und Ferricyankalium	32
C. Erklärung der Versuchsergebnisse und Kurven und Aufklärung des Entstehens der kristallisierten Kupferferrocyanide Meßners	33
IV. Zusammenstellung der Hauptergebnisse	57

I. Einleitung.

A. Chronologische Übersicht der Literaturangaben.

Die Vereinigung von Cupro- und Cuprisalzen mit Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure, resp. deren Alkalisalzen in wässriger Lösung führt zu weißen, roten oder braunen Niederschlägen, über welche sich in der vorliegenden Literatur nur spärliche und zudem sehr unklare Angaben vorfinden.

Was die Verbindungen von Cuprosalzen mit Ferricyankalium anbetrifft, so fand ich nur im Graham Otto[1]) die Bemerkung, daß in der Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure durch rotes Blutlaugensalz ein im Äußeren dem Kupfereisencyanür ähnlicher Niederschlag entsteht. Ob hierbei Cuproferricyanide oder Cupriferrocyanide sich bilden und welche Zusammensetzung diese besitzen, sei zweifelhaft.

Für die Verbindungen von Cuprisalzen mit Ferricyankalium gibt Gmelin-Kraut[2]) die Formel $Cu_3(FeCy_6)_2$, welche aber an derselben Stelle aus Mangel einer Analyse als zweifelhaft bezeichnet wird. Es ist nur erwähnt, daß ein gelbbrauner Brei entsteht, der K_3FeCy_6 innig gebunden hält.

Während also die Verbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure mit Kupfer ein bisher so gut wie unerforschtes Gebiet darstellen, haben sich schon eine Reihe von Forschern mit den Körpern beschäftigt, welche die Ferrocyanwasserstoffsäure resp. deren Alkalisalze mit Kupfer bilden.

---

[1]) Handbuch, 5. Aufl., III. 890.

[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch, VII. Aufl., Bd. V, 1, S. 1347; s. a. Graham-Otto, Handbuch, 5. Aufl., III, 890.

So viel ich in Erfahrung bringen konnte, war Mosander[1]) der erste, der über Verbindungen von Cuprisalzen mit Ferrocyankalium gearbeitet hat. Nach ihm geben Kupfereisencyanür (Cupriferrocyanid) und Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium) ein Doppelsalz, welches auf Grund der damaligen Schreibweise, über die Äquivalente berechnet, mit 2 CuCy, FeCy + 2 KCy, FeCy nach der heutigen mit

$$K_2CuFeCy_6$$

bezeichnet wird.

Diese Verbindung entsteht als anfangs brauner, nach einigen Augenblicken schön roter Niederschlag, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes in kleinen Anteilen und unter Umrühren zu aufgelöstem Ferrocyankalium in der Siedehitze gemischt wird.

Rammelsberg[2]) erhielt dagegen ein braunes Produkt, wenn er umgekehrt Kaliumeisencyanür zu einem großen Überschuß von Cuprisalzlösung brachte. Der braune Körper kam der Farbe des Niederschlags am nächsten, welchen dieser Forscher erhielt, wenn er eine Lösung von Wasserstoffeisencyanür in die eines Kupfersalzes fließen ließ. Der dadurch entstehende Körper, mit Hattchettsbraun bezeichnet, hat nach ihm die Formel $Cu_2FeCy_6 + 7\,H_2O$[3]).

Diesen Farbenunterschied zwischen den aus den gleichen Komponenten entstehenden Niederschlägen hatte bereits Mosander bemerkt und ihn zu dem Kaliumgehalt in Beziehung gebracht. Gerade aber die Frage, ob das bei der Reaktion zwischen Cuprisalzen und Ferrocyankalium im Niederschlag befindliche Kalium zur Konstitution des Niederschlages gehöre, oder nur als Verunreinigung (in Gestalt von Kaliumferrocyanid) des Cupriferrocyanids anzusehen sei, ist eigentlich einwandfrei bis heute nicht beantwortet worden.

Im Jahre 1846 erwähnte Williamson[4]), daß sich Kalium selbst durch anhaltendes Waschen nicht aus den braunen Niederschlägen entfernen lasse. Zehn Jahre später, 1856, folgte dann

---

[1]) Kgl. Vet. Acad. Handbuch, 1833, S. 199; s. a. Berz. Ber., 1835, Bd. XIV, S. 137, sowie ibid. 1833, Bd. XII, S. 147.

[2]) Rammelsberg, Poggs Ann. 1848, 65.

[3]) Graham-Otto, 5. Aufl., III, S. 890.

[4]) Liebigs Ann. 57, S. 245.

eine Arbeit von Schulz[1]), der den rotbraunen Niederschlag, welchen Blutlaugensalzlösung mit Kupfersalzen hervorbringt — nach ihm Kupfereisencyanür (Ferrocyankupfer) — mit einer Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium behandelte. Beim Erwärmen erhielt er unter Cyangasentwicklung eine hellgelbe Lösung, aus der sich ein tiefroter amorpher Niederschlag ausschied, welcher aber bei einem Überschuß an Cyankalium resp. Cyannatrium nicht mehr auftrat. Nach seiner Analyse, in welcher er H_2O, Cu, Fe, K oder Na direkt, den Cyangehalt aber aus der Differenz bestimmte, hielt Schulz diese Körper für identisch mit dem Kaliumcuproferrocyanid von Mosander:

$$K_2CuFeCy_6 + 2H_2O, \text{ resp. } Na_2CuFeCy_6 + 2H_2O.$$

Während es sich in der Arbeit von Schulz um einen sekundär ausgefallenen Körper handelt, bei dem das lösende Cyankalium nicht ohne Einfluß zu sein braucht, so befaßt sich wieder Reindel[2]) mit dem durch überschüssiges Kupferchlorid aus Ferrocyankalium direkt gefällten Hattchettsbraun. Nur auf der Tatsache fußend, daß er beim Behandeln dieses Körpers mit Natronlauge Kristalle von gleichem Kristallwassergehalt, gleichem Cyangehalt und gleichem Aussehen, wie beim Behandeln von Berliner Blau mit Natronlauge erhielt, welche Kristalle nach ihm die Zusammensetzung

$$KNa_3FeCy_6 + 18H_2O$$

zeigten, verlangte er für Hattchettsbraun die Schreibweise

$$K_2Cu_3(FeCy_6)_2 + 24H_2O.$$

Diese Formel erklärte aber Wyrouboff[3]) deshalb für unrichtig, weil er in einer größeren Anzahl von Analysen stets das Verhältnis Eisen zu Kupfer = 1 : 2 gefunden habe, woraus sich ergebe:

$$Cu_2FeCy_6.$$

Eine Unsicherheit bestehe höchstens in bezug auf den Wassergehalt des schwer trocknenden Körpers, da er selbst $6H_2O$ und $10H_2O$ gefunden habe.

Die Erklärung in den Gießener Jahresberichten[4]) für die Unstimmigkeit, wie sie in den Angaben Reindels und Wyrou-

[1]) Journ. f. techn. u. ökon. Chemie, 1856 [68], 260.
[2]) Journ. f. prakt. Chem., 103, S. 166.
[3]) Ann. chim. phys. (5.) 8, 1876, p. 453.
[4]) Gießener Jahresberichte 1869, 321.

boffs zutage treten, dahingehend, daß wenn man die Ferrocyankaliumlösung langsam zu der des Kupfersalzes bringe, der Niederschlag frei von Kalium sein könne, während er stets solches enthalte, wenn man das Umgekehrte mache, fand Rauter[1]) nicht bestätigt, auch erschien ihm die Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wurde, bedeutungslos zu sein. Aus den Ergebnissen seiner 11 Analysen, die aus den in verschiedenster Weise dargestellten Ferrocyankupferniederschlägen stammen, folgert er, daß der aus Kupfervitriol und Ferrocyankaliumlösungen mittlerer Konzentration entstehende Niederschlag zwar stets Kalium enthält, jedoch nicht als wesentlicher Bestandteil, sondern nur von einer schwer auszuwaschenden Verunreinigung mit Ferrocyankalium herrührend. Dies begründet er durch die wechselnden Mengen Kalium, wie durch den Umstand, daß diese ungefähr im umgekehrten Verhältnis zu der Auswaschbarkeit des Niederschlags stehen.

Betrachtet man aber die von Rauter erhaltenen Werte, so fällt zwar die schlechte Übereinstimmung im Kaliumgehalt ins Auge, andererseits ist es aber auffallend, daß derselbe bei einem Überschuß an Kupferlösung in der Größenordnung zwischen $2^1/_2$ und $4\,\%$ liegt, bei einem Überschuß von Ferrocyankalium aber zwischen $11^1/_2$ und $14\,\%$. Es ist unwahrscheinlich, daß diese bei gleichen Bedingungen immerhin ziemlich ähnlichen, bei wechselnden Bedingungen so stark auseinandergehenden Werte allein auf der verschiedenen Auswaschbarkeit beruhen.

Meßner[2]), dessen Arbeit im Jahre 1895 erschien, stellt sich nun auf die Seite Wyrouboffs gegen Reindel. Er fügt hinzu, daß der im amorphen Niederschlag vorgefundene Kaliumgehalt sich am besten durch mechanisch eingeschlossenes Ferrocyankalium erklären lasse. Immerhin stellt auch er fest, daß der durch Mischen von Kupfersulfatlösung mit Ferrocyankalium sich bildende Niederschlag stets kaliumhaltig ist und zwar, daß beim Überschuß an Kupfersulfatlösung ein kaliärmeres, bei Überschuß an Ferrocyankaliumlösung ein kalireicheres Produkt erhalten werde.

Sowohl die Formel, welche Mosander, wie auch diejenige,

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chem., 1895, 315.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem., 1895, VIII, 368.

welche Schulz für seinen amorphen Körper aufgestellt hatte, erklärt Meßner für falsch, resp. die von diesen beiden Forschern erhaltenen Analysenzahlen für Zufallswerte. Nach ihm besteht der Mosandersche Körper aus einer Mischung von amorphem Ferrocyankupfer und kristallisiertem Kaliumcupriferrocynid und Kaliumcuproferrocyanid, der Körper von Schulz aus einem Gemenge von kaliumhaltigem Ferrocyankupfer und kristallisiertem Kaliumcuproferrocyanid. Meßners Untersuchungen zielen auf die Darstellung von kristallisierten Verbindungen des Kupfers mit Ferrocyanwasserstoffsäure hin — der im allgemeinen als einwandfrei anerkannte Weg, um die Konstitution eines Körpers aufzustellen.

Solche kristallisierten Körper hatten zwar schon vor ihm andere Forscher wie Schulz, Bolley etc. beschrieben, doch handelte es sich stets um mehr oder weniger unreine Cuprosalze. Meßners Verdienst ist es zweifellos, die bisher reinsten kristallisierten Ferrocyankalium-, resp. Natriumsalze, sowohl des einwertigen, wie auch des zweiwertigen Kupfers dargestellt und beschrieben zu haben. Was die Cuprisalze anbetrifft, so gelang allerdings nur die Reindarstellung von Natriumcupriferrocyanid

$$Na_2CuFeCy_6.$$

Dieser Körper entsteht immer, wenn Cuprisalze mit Ferrocyannatriumlösung gekocht werden. Als beste Darstellungsweise nennt Meßner das Kochen von reinem, aus Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure dargestelltem Ferrocyankupfer mit Ferrocyannatriumlösung, Abfiltrieren des amorphen Niederschlages und Erkaltenlassen des Filtrats, worauf ein sehr langsames Auskristallisieren stattfindet. Auch bei der Darstellung von Natriumcuproferrocyanid durch Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyannatrium kristallisiert neben Cupro- ebenfalls Cuprisalz aus, wenn man die Lauge längere Zeit an der Luft stehen läßt. Ja, man kann durch mehrmaliges Aufkochen der Mutterlauge bei Luftzutritt und Hindurchleiten eines kräftigen Luftstroms bis zum Erkalten schließlich eine reine Kristallisation von Natriumcupriferrocyanid ohne Beimengung von Cuprosalzen erhalten.

Sonderbarerweise gelang es Meßner nicht, auch das dem Natriumsalz analoge Kaliumcupriferrocyanid $K_2CuFeCy_6$ rein

darzustellen, weil unter allen Bedingungen zu gleicher Zeit das Cuprosalz entstand. Durch Aufkochen der gemischten Cupro- und Cuprikristalle in der Mutterlauge bewirkte man das Gegenteil, wie beim Natriumsalz, indem sich beim Kaliumsalz das Cuprisalz zersetzte und das auszukristallisierende Cuflrosalz dadurch nach dem Kochen in relativ größerer Menge vorhanden war als vorher.

Damit sind die bisherigen Arbeiten über die Verbindungen von Cuprisalzen mit Ferrocyanwasserstoffsäure, resp. deren Alkalisalzen erschöpft und wir wenden uns nunmehr den Arbeiten zu, welche sich mit den entsprechenden Cuprosalzen beschäftigen.

Schulz[1]) war der erste, welcher Verbindungen des einwertigen Kupfers mit Ferrocyanwassersäure beschrieb.

Beim Auflösen des rotbraunen, aus Blutlaugen- und Kupferoxydsalzen entstandenen Niederschlags in Cyankalium durch Erwärmen erhielt er, wie wir Seite 3 gesehen haben, unter Cyangasentwicklung eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich ein roter, amorpher Niederschlag absetzte. Nach dem Abfiltrieren desselben schieden sich aus dem schwachgelblichen Filtrat nach längerer Zeit kleine, dunkelbraunrote Kristalle in Form von quadratischen Prismen aus. Bei einem Überschuß an Cyankalium bekam Schulz überhaupt den amorphen Niederschlag nicht, sondern nur eine Lösung der Kristalle. Er erhielt dieselben auch, wenn er zu einem Gemisch von Ferrocyankalium und überschüssigem Cyankalium allmählich Kupfersulfatlösung tröpfelte und den anfänglich entstandenen amorphen Niederschlag durch Erwärmen in Lösung brachte.

Eine wesentliche Bedingung zur Erlangung der Kristalle ist aber, daß man die Lösung sich selbst überläßt, da beim Eindampfen nur ein Gemenge von Blutlaugensalz und Kaliumkupfercyanür auskristallisiert. Säuren sollen diese Kristalle teilweise unter Ausscheidung von weißem Kupfercyanür-Eisencyanür zersetzen, das an der Luft braunrot wird und demnach in die Kupfercyanidverbindung übergeht. Kalilauge scheidet Kupferoxydul aus. Aus diesen Verhalten gegen Säuren und Alkalien schließt Schulz auf eine Cuproverbindung und findet

[1]) Schulz, Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 1856 [68], 260.

dies durch die Analyse bestätigt, welche auf ein Kaliumcuproferrocyanid

$$K_2Cu_2FeCy_6$$

weist.

Ein Salz von eigentümlicher Zusammensetzung erhielt Bolley[1]), indem er eine eisenhaltiges Kupfersulfat und Cyankalium enthaltende Verkupferungsflüssigkeit Monate lang bei Luftzutritt stehen ließ. Dasselbe bestand in braunroten Kristallen von Oktaederform. Auch in einer zur galvanischen Verkupferung benutzten Flüssigkeit fand Wonfor[2]) die in bezug auf Aussehen und Analysenresultat gleichen Kristalle wie Bolley. Sein Produkt hatte die Formel

$$K_3Cu_2FeCy_7 + 5H_2O.$$

Der etwas höhere Kristallwassergehalt gegenüber Bolleys Befund führte sich nach Wyrouboff nur auf einen Rechenfehler Wonfors zurück. Bolleys Salz versuchte dessen Assistent Moldenhauer auch direkt darzustellen und glaubte es, wenn auch nur in Form eines braunen Pulvers erhalten zu haben, als er Kupfercyanür mit Ferrocyankalium kochte. Der Identitätsnachweis war nach seiner und Bolleys Meinung durch die bei seinem braunen Pulver erhaltenen Analysenwerte für Kalium, Kupfer und Eisen erbracht. Da aber die Werte nur angenähert auf die Formel passen und da er weder Cyan noch Wasser bestimmte, war tatsächlich dieser Nachweis damit nicht geliefert.

Den gleichen Vorwurf, Cyan und Wasser nicht bestimmt zu haben, trifft Wyrouboff[3]), welcher das kristallisierte Kaliumsalz von Schulz nach dessen Vorschrift dargestellt und analysiert hat. Er gibt demselben jedoch die Formel:

$$K_3Cu_2FeCy_6 + 6H_2O.$$

welche zweifellos nicht richtig sein kann, da in diesem Falle die Ferrocyanwasserstoffsäure fünfbasisch sein müßte.

Die neueste und eingehendste Arbeit endlich über die Cuprosalze der Ferrocyanwasserstoffsäure stammt von Meßner[4]).

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 106, 228. Jahresberichte 1858, 234.

[2]) Chem. Soc. Journ., XV, 357; Zeitschr. Chem. Pharm., 1862, 681; Chem. Centralblatt 1862, 895; Journ. prakt. Chem. LXXXVIII, 433; Jahresberichte 1862, 233.

[3]) Ann. chim. phys. (5), 8, 1876. 453.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. VIII, 1895, 368.

Dieser Forscher stellte sowohl kristallisiertes Natriumcuproferrocyanid $Na_2Cu_2FeCy_6$ wie Kaliumcuproferrocyanid $K_2Cu_2FeCy_6$ dar. Diese Körper entstehen immer, wenn man die wässrigen Lösungen von Eisen- und Kupfersalzen mit Cyannatrium, resp. Cyankalium in nicht größerer Menge kocht, als zur Bildung von Ferrocyannatrium, resp. Ferrocyankalium und Kupfercyanürcyannatrium, resp. Kupfercyanürcyankalium nötig ist.

Meßner bereitet diese Salze, indem er frisch hergestelltes cuprifreies Kupfercyanür oder Kupferchlorür mit Ferrocyanalkalien zusammenbringt, ebenso stellt er dieselben dar durch Zusammenbringen kalt gesättigter Lösungen von Kupfercyanürcyannatrium-, resp. -kalium mit heißen, kaltgesättigten Lösungen von Na_4FeCy_6, resp. K_4FeCy_6.

Aus den heißen Mutterlaugen scheidet sich eine reichliche Menge farbloser Kristalle ab. Im Vakuum über Schwefelsäure kann man sie zwar lufttrocken erhalten, hingegen bewirkt ein zu langes Trocknen unter Verwittern Braunfärbung, weshalb ein Entwässern bis zur Gewichtskonstanz unmöglich ist. Daher vermeidet es Meßner, das bei den Analysen gefundene Wasser als Kristallwasser anzugeben. Seine übrigen Daten stimmen gut auf die Formeln

$$Na_2Cu_2FeCy_6 \text{ und } K_2Cu_2FeCy_6.$$

Säuren, Alkalien und heißes Wasser bewirken Zersetzung. In Alkalicyaniden sind sie ebenfalls unter Zersetzung, d. h. unter Bildung von Kupfercyanürcyannatrium-, resp. -kalium und Ferrocyannatrium-, resp. -kalium löslich, denn aus dieser Lösung können sie durch keine Operation mehr erhalten werden.

Diese Angaben von Meßner über Aussehen und Eigenschaften von Natrium-, resp. Kaliumcuproferrocyanid stimmen nicht ganz mit denjenigen von Schulz überein, welcher diese Körper auch erhalten haben will. Meßner ist daher der Ansicht, daß jener stets unreine Salze in Händen gehabt habe, welche infolgedessen auch gefärbt waren. Die immerhin ziemlich gut stimmenden Analysenwerte von Schulz erklärt er mit dessen Analysenmethode der Differenzbestimmung des Cyans.

Aus den Mutterlaugen der Kaliumcuproferrocyaniddarstellung von Meßner kristallisierten bei langsamem Abkühlen und längerem Stehen gelb bis braun-gefärbte Würfel aus, welche auf die von Bolley und Wonfor beschriebenen Körper hin-

wiesen. Unter dem Mikroskop zeigte sich aber, daß die Braunfärbung von eingeschlossener, oxydierter Mutterlauge herrührte. Indem er nun die Arbeiten von Bolley, Wonfor und Wyrouboff kritisch betrachtet, kommt Meßner zum Schluß, daß diese Forscher nur unreines Kaliumcuproferrocyanid hatten und daß Verbindungen von der Formel

$$K_3Cu_4FeCy_7 \text{ oder } K_3Cu_2FeCy_6$$

nicht existieren.

B. Kurze Zusammenfassung des bisher Bekannten.

Vergegenwärtigen wir uns nun nach dieser mehr chronologischen Anführung der bisherigen Arbeiten den tatsächlichen Stand der Ansichten über die Cupri- und Cuproverbindungen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, resp. ihrer Alkalisalze.

Was deren Kenntnis anbetrifft, so kann man unterscheiden zwischen amorphen und kristallinen Verbindungen.

1. Die amorphen Verbindungen entstehen einfach beim Vermischen der Lösungen der Komponenten. Hier steht die Konstitution eines dunkelbraunen Niederschlags, mit Hattchettsbraun bezeichnet, fest, den man durch Vermischen eines Cuprisalzes im Überschuß mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhält. Nach Rammelsberg kommt ihm die Formel $Cu_2FeCy_6 + 7H_2O$ zu.

Bringt man Lösungen von Cuprisalzen und Ferrocyanalkalisalzen in der Kälte zusammen, so entstehen, je nach dem Überschuß der letzteren, mehr oder weniger noch rotgefärbte, amorphe Niederschläge. Diese Farbenänderung ist in einem wachsenden Alkaligehalt zu suchen, der auf eine Verunreinigung mit Kalium-, resp. Natriumferrocyanid zurückgeführt wird.

Die amorphen Niederschläge, die Mosander und Schulz wie auf Seite 3 beschrieben, in der Wärme erhalten und als $K_2CuFeCy + 2H_2O$ angesprochen haben, hat Meßner zweifellos richtig als nicht einheitliche Körper erkannt.

Über die Angabe, daß der aus Cupri- und Ferricyansalzlösungen entstehende Niederschlag nach $Cu_3 | Fe(CN)_6 |_2$ zusammengesetzt sei, werden Zweifel erhoben, ohne etwas anderes an dessen Stelle zu setzen.

Bezüglich der einfachen Fällungsprodukte der Lösungen von Cupro- und Ferrocyansalzen liegen keine bestimmten Angaben vor.

2. Die kristallisierten Verbindungen entstehen nicht durch einfache Fällung der Komponenten. Meßner stellte das reine Natriumcupriferrocyanid $Na_2CuFe(CN)_6$ her, das Kaliumsalz nur mit Kaliumcuproferrocyanid vermischt.

Von den Cuproverbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure sind auch das von Meßner hergestellte Natrium- resp. Kaliumcuproferrocyanid von der Zusammensetzung $Na_2Cu_2FeCy_6$ und $K_2Cu_2FeCy_6$ bekannt.

C. Aufgabestellung für diese Arbeit.

Aus dieser kurzen Übersicht geht hervor, daß vor allen Dingen über die amorphen Niederschläge, welche ohne besondere Komplikationen bei der Einwirkung von Cupro-, resp. Cuprisalzen auf Ferrocyan-, resp. Ferricyanalkalien in wässriger Lösung entstehen, ein ziemliches Dunkel herrscht, welches zu lichten ich mir zur Aufgabe gemacht habe.

Es war hierbei meine Absicht, nicht die durch irgendwelche Manipulationen „gereinigten" Niederschläge zu untersuchen, sondern einen Überblick über das ganze Gebiet der primären, d. h. unveränderten Niederschläge, welche bei den wechselndsten Mengenverhältnissen der Komponenten entstehen, zu gewinnen.

Es handelte sich mithin um eine analytische Untersuchung von Niederschlägen. Diese kann nach zwei Methoden vorgenommen werden.

1. Die direkte Methode.

Man untersucht den ausgefallenen Körper nach seiner Isolation. Dabei ist man im allgemeinen gezwungen, denselben, sofern er sich nicht umkristallisieren läßt, von der Mutterlauge zu befreien.

Dieses Vorgehen scheint im vorliegenden Falle nicht einwandfrei. Beim Abfiltrieren des Niederschlages kann derselbe durch Oxydation unkontrollierbare Veränderungen erfahren und wenn man dem auch zu begegnen vermöchte, so können Gleichgewichtsgemische beim Auswaschen verschoben werden, ganz abgesehen davon, daß das Auswaschen bei solchen kolloidalen Fällungen eine sehr große Schwierigkeit bedeutet.

2. Die indirekte Methode.

Man führt die Fällungen mit Lösungen von bekanntem Gehalt aus, läßt den Niederschlag sich absetzen und bestimmt in der oben stehenden Flüssigkeit die noch vorhandenen Mengen der sich ausfällenden Salze. Die Differenz gegenüber den ursprünglich in Lösung vorhandenen Salzmengen zeigt die Zusammensetzung des Niederschlags an. Diese Methode bedeutet in unserem Falle nicht nur einen theoretisch einwandfreien Weg, weil bei ihr der Niederschlag absolut keiner Veränderung unterworfen wird, sondern sie ist auch von nicht zu unterschätzender praktischer Bedeutung, denn sie ermöglicht wegen ihrer Einfachheit eine größere Anzahl von Niederschlägen in verhältnismäßig kurzer Zeit zu untersuchen. Sie wurde erfolgreich von Müller und Stanisch[1]) bei ihren Untersuchungen über die Eisenverbindungen der Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure angewendet, und wird auch bei den folgenden Versuchen in ganz analoger Weise benutzt.

II. Theoretischer Teil.

Bevor wir zum experimentellen Teil übergehen, soll noch die theoretische Möglichkeit für die Zusammensetzung und Bildung dieser Salze besprochen werden. Ich halte mich hierbei zum Teil wörtlich, so weit möglich, an die entsprechenden Ausführungen von Müller und Stanisch[2]).

Bezeichnung: Das Eisen kommt in den in Rede stehenden Verbindungen im Komplex mit 6 CN verbunden vor. Als Symbol für diesen Komplex soll Fec gewählt werden, wenn ein Zweifel gelassen wird, ob das Eisen in ihm zwei- oder dreiwertig ist. Soll hingegen hierüber eine Aussage gemacht werden, so wird für das zweiwertige ein o, für das dreiwertige ein i hinte Fe gesetzt, also werden für solche Abkürzungen gebraucht:

$$K_4Fe(CN)_6 = K_4Feoc$$
$$K_3Fe(CN)_6 = K_3Feic$$
$$Fe(CN)_6'''' = Feoc''''$$
$$Fe(CN)_6''' = Feic'''$$

[1]) Journal f. prakt. Chem., Bd. 79, 1909, S. 90ff.
[2]) Journal f. prakt. Chem., Bd. 79, 1909, S. 82ff.

Für das in den Verbindungen vorkommende einwertige Kupfer wird Cuo, für das zweiwertige Cui gesetzt, für die Ionen die üblichen Symbole $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$. Das Symbol Cu wird dann verwendet, wenn im Zweifel gelassen werden soll, ob es ein- oder zweiwertig ist.

Zum Beispiel wird gesetzt für eine Verbindung:

$$Cu^{II}{}_2Fe^{II}(CN)_6 = Cui_2Feoc$$
$$K_2Cu^{I}{}_2Fe^{II}(CN)_6 = K_2CuoFeoc$$
$$Cu^{II}{}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 = Cui_3Feic$$

Zwischen $Cu^{\cdot}$, $Feic'''$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ ist folgende Reaktion möglich

1. . . . . $Cu^{\cdot} + Feic''' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$.

Wir wollen im folgenden zusehen, was uns die Betrachtung dieses Vorgangs als eines umkehrbaren darüber aussagen kann, ob Cuproferri- oder Cupriferrocyanide oder beide bei den entstehenden Niederschlägen in Frage kommen.

Nach dem Massenwirkungsgesetze führt die umkehrbare Reaktion nach Gleichung 1 zu einem Gleichgewicht, in dem die Konzentrationen der beteiligten Stoffe in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Es gilt mit anderen Worten folgende Beziehung:

$$K = \frac{(Cu^{\cdot\cdot})\,(Feoc'''')}{(Cu^{\cdot})\,(Feic''')}$$

Die Klammern bedeuten Konzentrationen.

Es gibt nun prinzipiell zwei Wege, um zur Kenntnis dieser Gleichgewichtskonstanten zu gelangen. Einer derselben ist der analytische, welcher hier aber nicht zum Ziele führen kann, da die in Frage kommenden Ionen wegen der Schwerlöslichkeit des Niederschlags nicht nachweisbar sind. Der andere Weg ist die rechnerische Bestimmung aus vorliegenden, elektrochemischen Daten.

Nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik müssen Stoffe, welche sich chemisch im Gleichgewicht befinden, es auch elektrisch sein; daher erfolgen die durch elektromotorische Kräfte bedingten chemischen Vorgänge im Sinne einer Annäherung an das chemische Gleichgewicht.

Denken wir uns den Vorgang:

$$Cu^{\cdot} + Feic''' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$$

in zwei Teile zerlegt und elektromotorisch wirksam gemacht, so ist die Spannung, mit welcher der Strom geliefert wird, direkt ein Maß für die Entfernung vom Gleichgewicht, seine Richtung zeigt an, nach welcher Seite dasselbe verschoben wird. Wird die Spannung gleich Null, so ist Gleichgewicht eingetreten.

Die Tendenz der Cupriionen, unter Abgabe positiver Ladungen in Cuproionen überzugehen, ist nun

$$+ 0{,}15 + 0{,}058 \log \frac{(Cu^{\cdot\cdot})}{(Cu^{\cdot})} \text{ Volt}^{1})$$

Diejenige der Ferrocyanionen unter Aufnahme der von den Cupriionen abgegebenen Ladung sich in Ferricyanionen zu verwandeln, ist:

$$- 0{,}41 - 0{,}058 \log \frac{(Feic^{'''})}{(Feoc^{''''})} \text{ Volt}^{2}).$$

Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen gleich Null ist.

$$+ 0{,}15 - 0{,}41 + 0{,}058 \log \frac{(Cu^{\cdot\cdot})\,(Feoc^{''''})}{(Cu^{\cdot})\,(Feic^{'''})} = 0$$

$$\log \frac{(Cu^{\cdot\cdot})\,(Feoc^{''''})}{(Cu^{\cdot})\,(Feic^{'''})} = \frac{0{,}41 - 0{,}15}{0{,}058} = \frac{0{,}26}{0{,}058} = 4{,}5$$

$$\frac{(Cu^{\cdot\cdot})\,(Feoc^{''''})}{(Cu^{\cdot})\,(Feic^{'''})} = \text{ca. } 10^{4{,}5} = K.$$

D. h. das Gleichgewicht liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite unserer Gleichung.

Nach dieser rechnerischen Überlegung sollte man erwarten, daß nur ein Cupriferrocyanid entsteht. Hier tritt aber die Komplikation auf, daß die Ionen nicht wie vorausgesetzt in Lösung bleiben, sondern sich zu Niederschlägen vereinigen, also die Lösung verlassen. Es kommt auf diese Weise als wesentlicher Faktor zur Beurteilung der Zusammensetzung der Niederschläge die Kenntnis des Verhältnisses der Löslichkeitsprodukte, der möglichen Niederschläge hinzu.

---

[1]) Foerster, El. Chem., 1905, S. 216.

[2]) Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 316, 1899 (rel. Zahlung).

Denken wir uns z. B. die beiden möglichen Salze:

$F_1 = K_2CuoFeic$ u. $F_2 = K_2CuiFeoc$ nach:

$F_1 : K_2CuoFeic \rightleftarrows 2K{\cdot}Cui{\cdot}Feic'''$ und

$F_2 : K_2CuiFeoc \rightleftarrows 2K{\cdot}Cu{\cdot\cdot}Feoc''''$ dissoziiert,

so verlangt das Massenwirkungsgesetz für die mit F_1 und F_2 gesättigten Lösungen:

$$(K\cdot)^2(Cu\cdot)\ (Feic''') = k_1$$
$$(K\cdot)^2(Cu\cdot\cdot)(Feoc'''') = k_2.$$

Schütteln wir nun F_1 und F_2 mit Wasser bis zu dessen Sättigung mit diesen Körpern, so muß deren Lösungstension ein bestimmtes Verhältnis

$$\frac{(Cu\cdot\cdot)\,(Feoc'''')}{(Cu\cdot)\,(Feic''')} = \frac{k_2}{k_1} = C \text{ herstellen,}$$

während der Reaktion

$$Cu\cdot\cdot + Feoc'''' \rightleftarrows Cui + Feic'''$$

ein Verhältnis:

$$\frac{(Cu\cdot\cdot)\,(Feoc'''')}{(Cu\cdot)\,(Feic''')} = K \text{ erzeugt.}$$

Nur wenn C gleich K ist, was an sich nicht sehr wahrscheinlich ist, können die beiden Salze nebeneinander bestehen. Die jeweilige Menge derselben würde für diesen Fall einerseits von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher die Ionen zu Niederschlägen zusammentreten, andererseits von der Zeit, welche die Gleichgewichtseinstellung derselben in Anspruch nimmt. Ist C größer als K, wächst also das Löslichkeitsprodukt des Cupriferrocyanids über das Maß hinaus, welches der Gleichgewichtskonstanten entspricht, so spielt sich die Reaktion im Sinne der Gleichung ab:

$$Cu\cdot\cdot + Feoc'''' = Feic''' + Cu\cdot,$$

wodurch sie übersättigt an F_1, ungesättigt an F_2 wird. F_1 fällt aus, F_2 geht in Lösung und so fort, bis alles F_2 in F_1 umgewandelt ist. Es entsteht nur Cuproferricyanid. Ist C kleiner wie K, so finden die umgekehrten Vorgänge statt, welche das alleinige Bestehen eines Cupriferrocyanids zur Folge haben.

Die Größe C ist der Quotient der Löslichkeitsprodukte der beiden möglichen Verbindungen und läßt sich nicht bestimmen, da nur eine beständig ist. Unsere Überlegung führt uns aber doch zu dem Schlusse, daß gleichgültig, ob wir Lösungen von

Cuprisalzen mit solchen von Ferrocyanalkalisalzen oder von Cuprosalzen mit solchen von Ferricyanalkalisalzen zusammenbringen, stets ein und derselbe Körper entsteht. Wir wissen allerdings nicht, ob derselbe ein Cupriferro- oder ein Cuproferricyanid ist.

Es läßt sich nur eine Wahrscheinlichkeit für das alleinige Auftreten von Cupriferrocyaniden aus der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie anführen. Diese Forscher stellen hier den Erfahrungssatz auf, daß, je mehr Ladungen ein Ion zu tragen hat, um so geringer die Festigkeit ist, mit der es die einzelnen zurückhält. Hiernach sind $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$, die auf dem Atom, resp. Atomkomplex je eine elektrische Ladung mehr haben als $Cu^{\cdot}$ und $Feic^{\prime\prime\prime}$, als die schwächeren anzusehen, werden sich also leichter zu elektrisch neutralen Molekülen zusammenketten, sie werden ein geringeres Löslichkeitsprodukt haben. C wäre also negativ. Da aber für die Bildung von Cupriferrocyaniden C nur kleiner zu sein braucht als K, K selbst aber in unserem Falle positiv gleich $10^{4,5}$ ist, so wird sich sogar ein Cupriferrocyanid bilden müssen, wenn dessen Löslichkeitsprodukt 10^4 mal so groß wäre, wie das des Cuproferricyanids, was sehr unwahrscheinlich ist. Wir können also auf Grund unserer Erwägungen zunächst als wahrscheinlich annehmen, daß wir es bei allen Niederschlägen nur mit Cupriferrocyaniden zu tun haben. Direkte Beweise hierfür werden sich erst im Laufe der Untersuchung ergeben.

III. Experimenteller Teil.

A. Versuchsanlage.

1. Kritik der indirekten Methode.

a) Die Methode selbst.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, besteht das Prinzip der indirekten Methode darin, Lösungen von bekanntem Gehalt zu mischen und nach dem guten Absetzen des Niederschlags, die in der überstehenden Lösung noch vorhandenen Mengen der sich ausfällenden Salze zu bestimmen. Die Differenz gegenüber den ursprünglich in Lösung vorhandenen Salzmengen zeigt die empirische Zusammensetzung des Niederschlags an.

In unserem Falle wurden Lösungen verwendet, die ca. $^1/_{10}$ Molar waren; das Verhältnis, in welchen Cu und Fec zur Mischung gelangten, wechselte zwischen 1 : 9 und 9 : 1. Die Mischung betrug in allen Fällen 100 ccm.

b) Die Genauigkeit der Methode.

Bei Anwendung derselben sind wir auf die Analyse eines aliquoten Teils der Gesamtlösung angewiesen. Haben wir bei dieser in der Bestimmung des gesuchten Körpers einen Fehler gemacht, so wird sich derselbe, auf das ganze Flüssigkeitsvolumen bezogen, multiplizieren. Dieser Gefahr wurde soweit als möglich durch Untersuchung einer möglichst großen Lösungsmenge, sowie durch sorgfältige Eichung der Meßgefäße Rechnung getragen. Fernerhin kann der Einwand erhoben werden, daß das Volumen der über den Niederschlägen stehenden Lösung nicht der Summe der zur Mischung gebrachten Lösungen gleich ist, zumal sich nach vorliegenden Untersuchungen wasserhaltige Niederschläge bilden. Auf diese Fehlerquellen haben aber schon Müller und Stanisch in ihrer schon auf Seite 16 erwähnten Arbeit hingewiesen und gezeigt, daß dieselben bei den verdünnten Lösungen unwesentlich sind.

2. Vorarbeiten.

a) Darstellung der Lösungen und ihre Aufbewahrung.

Die Lösungen von ca. $\frac{m}{10}$ Kupfersulfat, ca. $\frac{m}{10}$ Ferrocyankalium und ca. $\frac{m}{10}$ Ferricyankalium wurden in der Weise hergestellt, daß gewöhnliche Handelssalze, durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt, in einer entsprechenden Menge Wasser aufgelöst und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden.

Die käufliche Ferrocyanwasserstoffsäure [1]), welche nach hier vorgenommener, Seite 22 besprochener Analyse einen Gehalt von 97,5% H_4Feoc hatte, wurde, um ihre Reinheit zu erhöhen, in konzentriertem Alkohol gelöst, durch Filtration von etwa unlöslichen Bestandteilen befreit und mit Äther gefällt. Nachdem letzterer im Vakuum entfernt war, betrug der Rein-

[1]) Merk, Darmstadt.

gehalt der schneeweiß aussehenden Säure 98 %. Eine Lösung derselben wurde wegen ihrer großen Zersetzlichkeit kurz vor jedem Versuche frisch hergestellt, indem die Säure in einer gewünschten Menge ausgekochten Wassers gelöst wurde.

Eine Komplikation der Herstellungsweise ergab die Darstellung einer Lösung von Cuprosalz. Zu derselben wurde Merk'sches Cuprum chloratum album verwendet, das sowohl durch starke Salzsäure, wie auch durch Chlornatriumlösungen, worauf Mitscherlich hinweist [1]), in Lösung gebracht werden kann.

Versuche, die auf die erste Art erhaltene Kupferchlorürlösung mit Ferricyankaliumlösung zwecks Untersuchung der entstehenden Niederschläge zusammenzubringen, ergaben Zersetzungserscheinungen, denn sowohl die Niederschläge, wie die überstehende Lösung wurden infolge der Zerstörung des Ferricyankaliums durch die starke Salzsäure nach blau verfärbt, unter Auftreten eines intensiven Geruchs nach Blausäure.

Die Lösung des Cuprochlorids in Chlornatriumlösung ließ mich mein Ziel erreichen. Ich erhielt durch geeignete Behandlung mit metallischem Kupfer Kupferchlorürsalzlösung, welche, wie die spätere Bestimmung ergab, ganz cuprisalzfrei war und sich für meine Versuche als vollkommen brauchbar erwies. Was die Konzentration der NaCl-Lösung anbetraf, so stellte ich durch Tastversuche fest, daß dieselbe in 2 n. Stärke bei Anwendung ausgekochten Wassers am geeignetsten erschien. Die so hergestellte Kupferchlorürlösung war nun gegen den Luftsauerstoff so empfindlich, daß sie sich sofort auf ihrer Oberfläche mit einer grünlichen Haut von ausgeschiedenem basischem Kupferhydroxyd bedeckte. Sie wurde zur vollständigen Klärung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit dünnen Kupferspiralen versehen, um etwa vorhandenes oder entstehendes zweiwertiges Kupfer zu reduzieren und einen Tag unter Wasserstoffabschluß auf der Schüttelmaschine bewegt.

Um die Lösung beliebige Zeit bis zum Moment ihrer Verwendung vor Luftzutritt zu schützen, bewahrte ich dieselbe unter Wasserstoff in einem geschlossenen System auf und ver-

---

[1]) Gmelin-Kraut, V, 1, 1909, S. 892.

band sie, um gleichzeitig genau abgemessene Mengen entnehmen zu können, mit einer 50 ccm Bürette[1]).

b) Analysen.

Zu Beginn der Arbeit erschien es mir von Vorteil, den jeweiligen Gehalt der soeben hergestellten Lösungen an Cu, resp. Fec maßanalytisch zu bestimmen.

Wenn es mir gelang, ein und dieselbe Maßflüssigkeit zu verwenden, so ergab sich der Vorteil, daß ich den Titer der Lösung nicht zu kennen brauchte; dann auch erfuhr ich auf diese Weise ohne besondere Umrechnung das Verhältnis Cu zu Fec meiner durch Mischung der Lösungen erhaltenen Niederschläge, was ja meine Hauptaufgabe bildete. Als Maßflüssigkeit wählte ich $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung.

Kupfersulfat.

In Mohrs „Analystischer Chemie“[2]) fand ich eine Titrationsmethode, welche empfahl, das Kupfer mittels Zink auszufällen, durch Ferrisulfalt zu oxydieren und dann die äquivalent sich bildende Menge Ferrosalz mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung zu titrieren.

Diese Methode, welche den Nachteil hatte, daß die Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers durch Ferrisulfat sehr langsam vor sich ging, veranlaßte mich Versuche anzustellen, das Kupfer auf einer Netzelektrode elektrolytisch niederzuschlagen und es auf dieser selbst zu oxydieren.

Zur Beschleunigung der Elektrolyse wurde das Kupfer der schwefelsauren Lösung bei einer Temperatur von ca. 70° und einer Stromstärke von $1^1/_2$ Amp. unter ständigem, kräftigem Umrühren niedergeschlagen. Der betreffende Rührer war an einen Heißluftmotor angeschlossen und durch die als Anode dienende Drahtspirale geführt. Die Elektrolyse war hierdurch bei den in Frage kommenden Mengen nach ca. $^3/_4$ Stunden beendigt. Zur Kontrolle wurde die Lösung stets durch Einleitung von Schwefelwasserstoff auf etwa nicht niedergeschlagenes Kupfer geprüft.

[1]) Vgl. Diethelm, Inang.-Diss., Zürich 1908. S. 34 ff.
[2]) Mohrs Analytische Chemie, S. 231.

Mein erster Versuch zielte auf die direkte Titration des auf der Platinelektrode niedergeschlagenen Kupfers hin mittelst $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ in das Elektrolysiergefäß selbst hinein, wobei die Lösung erwärmt und stark gerührt wurde. Da dieser Vorgang jedoch 25 Minnten in Anspruch nahm und die Beendigung der Oxydation an einem scharfen Farbenumschlag, den ich vorausgesetzt hatte, nicht zu erkennen war, gab ich diesen Weg auf und beschloß, das Kupfer durch Ferrisulfat zu oxydieren und dann das hierdurch gebildete Ferrosalz mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ zu titrieren. Zur Prüfung der Methode ging ich von bekannten Mengen Kupfer aus, deren Sollverbrauch an $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ ich berechnete und später mit dem tatsächlichen Verbrauch verglich.

Die Oxydation der auf der Elektrode niedergeschlagenen, bekannten Kupfermenge wurde in einem dazu geeigneten Reagenzrohre, in welches die Netzelektrode vollständig hineingesteckt werden konnte, vorgenommen. Es war mit einer Ferrisulfatlösung gefüllt und mit Bunsenventilverschluß versehen. Die ca. 2%ige Ferrisulfatlösung, welche, was Azidität betraf, ca. $\frac{n}{5}$ schwefelsauer war, wurde in entsprechendem Überschuß angewendet und soweit verdünnt, daß der verkupferte Teil der Elektrode bedeckt war. Der Endpunkt der Oxydation des Kupfers, welche auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde in Anspruch nahm, aber doch wesentlich schneller verlief, als die des durch Zink ausgeschiedenen Kupfers, ließ sich an dem völlig blanken Aussehen der Elektrode erkennen. Nach dem Abkühlen wurde das Reagenzrohr geöffnet, die Elektrode sorgfältig abgespült und das entstandene Ferrosulfat, nach entsprechender Verdünnung mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ titriert. Da das Gewicht der Elektrode nach der Ablösung des Kupfers dasselbe war wie vorher so war auch hierdurch der Beweis geliefert, daß die Oxydation des Kupfers beendet gewesen war.

Zu den Versuchen dienten 25 ccm einer ca. $\frac{m}{10}$-Kupfersulfatlösung, die laut zwei elektrolytischen Bestimmungen im Mittel

0,16025 g Kupfer enthielten, was einer Menge von 50,4 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ entsprach.

Die Titration des aus obigen Volumen niedergeschlagenen Kupfers ergab einen Mittelwert von 49,45 ccm, $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$, woraus sich ein Kupfergewicht von 0,1572 g errechnet.

Durch Titration fand ich also 2% Kupfer weniger, als durch elektrolytische Bestimmung. Eine große Anzahl Versuche, die ich unternahm, um die Gewichtsanalyse mit dem durch Titration erhaltenen Ergebnis in Einklang zu bringen, hatten stets den Erfolg, daß ich bei letzterer Methode zu wenig Kupfer fand. Es lag nun nahe, den Grund hierfür darin zu erblicken, daß gewisse Anteile des auf der Elektrode niedergeschlagenen Kupfers durch den Luftsauerstoff oxydiert wurden. Bei allen bisherigen Versuchen hatte ich schon versucht, den Einfluß der Luft dadurch auszuschließen, daß ich mit Bunsenventil arbeitete und dem Gefäßinhalt einige Körnchen kohlensaures Natron zufügte, welche den über der Flüssigkeit befindlichen Raum mit Kohlensäure ausfüllen und dadurch die Luft verdrängen sollten.

Da trotz dieser Vorsichtsmaßregeln eine Oxydation stattgefunden zu haben schien, so versuchte ich in der Folge sowohl durch Wasserstoff, wie auch durch Kohlensäuregas, die Luft aus meinem Reagenzrohre zu verdrängen.

Zu diesem Zwecke wurde das jeweils gewählte Gas eine Zeitlang durch die kalte Ferrisalzlösung geleitet und dann schnell das verkupferte Platinnetz in dieselbe gebracht. Nachdem dann das Gas noch einige Zeit durch den über der Flüssigkeit im Reagenzrohr befindlichen Raum geschickt worden war, wurde es abgestellt, das Rohr mit Stopfen und Bunsenventil verschlossen und wie vorhin auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Durchleiten der Kohlensäure gebrauchte ich noch die Vorsicht, daß ich das Gas vorher zur vollständigen Befreiung von Sauerstoff über glühendes Kupfer leitete und zwischen Verbrennungs- und Reagenzrohr eine Waschflasche, $KMnO_4$ enthaltend, einschaltete. Wenn nun auch die Versuche mit Wasserstoffgas ein gutes Resultat ergaben, es entsprachen:

$\frac{0{,}1534\text{ g}}{0{,}1146\text{ g}}$ Cu nach Rechnung: $\frac{48{,}40}{35{,}90}$ ccm n. Titration $\frac{48{,}32}{35{,}52}$ ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$

(ich fand also 0,16 bis 1 % zu wenig Kupfer), so habe ich diese Methode doch nicht angewendet, weil ich feststellte, daß eine Ferrisulfatlösung derselben Konzentration wie zu obiger Oxydation verwendet, in Gegenwart eines nicht verkupferten Platinnetzes durch Wasserstoff reduziert wurde. Diese Ferrisulfatlösung verbrauchte nach einer Wasserstoffdurchleitung von 25 Minuten unter eben beschriebenen Umständen 3 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Die Versuche unter Anwendung von Kohlensäure ergaben die folgenden Resultate:

0,1121 g	Cu	verbraucht	35,37 ccm	statt	35,30 ccm	$\frac{n}{10}$	$KMnO_4$
0,1134 g	„	„	35,77 „	„	35,80 „	„	„
0,1641 g	„	„	52,02 „	„	51,70 „	„	„
0,0603 g	„	„	19,07 „	„	19,01 „	„	„

Die Fehler bewegten sich also von + 0,62 bis — 0,32 %; obwohl die so gewonnenen Resultate einigermaßen befriedigend waren, so habe ich doch bei meinen endgültigen Versuchen das elektrolytisch gefällte Kupfer gewogen und in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ ausgedrückt.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß da, wo es gilt, die molaren Verhältnisse der bei den Hauptversuchen benutzten Lösungen in Vergleich zu bringen, es nötig ist, die zur Oxydation des Kupfers (reduziert aus der Kupfersulfatlösung) verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ durch 2 zu dividieren, denn ich habe, um atomistisches Kupfer in die zweiwertige Ionenform überzuführen, die doppelten Menge an ccm $KMnO_4$-Lösung notwendig, als um Eisen von der zwei- in die dreiwertige ($Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) resp. Kupfer von der ein- in die zweiwertige Ionenform ($Cu^{\cdot}$ in $C^{\cdot\cdot}$) überzuführen.

Bei den Tabellen, wo ja nur die molaren Verhältnisse in Betracht kommen, sind deshalb die für das atomistische Kupfer (elektrolytisch gefällt) berechnete Anzahl Kubikzentimer der Übersichtlichkeit halber sofort durch 2 dividiert worden.

Ferrocyankalium (Ferrocyannatrium, Ferrocyanwasserstoffsäure).

Die Bestimmung des Ferrocyankaliums wurde nach der Methode von de Haën[1]) vorgenommen, welche neuerdings von Müller und Diefenthäler[2]) geprüft und sehr genau befunden wurde.

Zu dem Zwecke löst man ca. 1 g des Ferrocyanids in ca. 200 ccm Wasser, oder verdünnt eine vorliegende Lösung entsprechend, gibt 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure 4 Vol. Wasser) hinzu und titriert mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung bis zum Farbenumschlag gelbgrün in gelbrot.

Ferricyankalium.

Nach der Methode de Haën-Mohr kann man auch das Ferricyankalium in derselben Weise nach Reduktion mit Ferrisulfat genau bestimmen, indessen worauf auch schon an genannter Stelle hingewiesen wurde, sind kleine Mengen Feic''' neben großen von Feoc'''' nicht mit Sicherheit festzustellen. Aus diesem Grunde und weil ich schon wegen der Bevorzugung der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers meine Kaliumpermanganatlösung ihrem Gehalt nach genau kennen mußte, versetzte ich die Feic''' enthaltende Lösung mit Jodkalium und eisenfreiem Zinksulfat und titrierte sofort nach dem Umschütteln mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung unter Stärkezusatz das ausgeschiedene Jod mit den Vorsichtsmaßregeln, die von Müller und Diefenthäler angegeben sind.

Kupferchlorürlösung.

Bei dieser Lösung, die, wie schon bemerkt, sehr oxydabel war, handelte es sich darum, festzustellen, ob alles Kupfer derselben in der Oxydulform vorhanden war. Der Umstand, daß dieselbe wasserklar erschien, sowie daß sie beim Vermischen mit Ferrocyankaliumlösung im Reagenzrohr vollkommen weiße Niederschläge erzeugte, während der geringste Zusatz

[1]) Ann. der Chemie, 12, 90, 160.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 12, Bd. 67, 1910, S. 418 ff.

eines Cuprisalzes eine rötliche Färbung hervorbrachte, deutete schon darauf hin, daß sie cuprisalzfrei war. Ihr Gehalt an Kupfer, welcher nach dem Abrauchen mit Salpeter-Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt wurde, betrug für 25 ccm der Lösung 0,1645 g, welches Gewicht einem Volumen von 25,87 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ entsprach. Ich versuchte nun die elektrolytische Bestimmung, welche immerhin längere Zeit in Anspruch nahm, durch die maßanalytische mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ zu ersetzen, und zwar sollte letztere analog derjenigen sein, welche Treadwell[1]) bei der Bestimmung des Eisenchlorürs anwendet.

Zu diesem Zwecke wurden 500 ccm Wasser mit 20 ccm 2 n H_2SO_4 und 7 ccm Zimmermann-Reinhardt-Lösung versetzt, und als alles zum Titrieren fertig war, schnell 25 ccm obiger Kupferchlorürlösung hinzugefügt. Da ich nun 17,85 ccm gegen 25,87 ccm berechnete $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ verbrauchte, also ca. 32 % zu wenig Kupferchlorür vorfand, so glaubte ich diesen Fehler in der leichten Oxydierbarkeit der Kupferchlorürlösung suchen zu müssen.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffes möglichst auszuschließen, ließ ich daher zuerst 22 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung in einen Kolben laufen und gab nach entsprechender Verdünnung wie oben Schwefelsäure und Zimmermann-Reinhardt-Lösung hinzu. Die so vorbereitete Oxydationsflüssigkeit versetzte ich nun unter fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestroms mit 25 ccm der zu analysierenden Kupferchlorürlösung, schüttelte vorsichtig um und titrierte den Überschuß letzterer Lösung mit $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lösung nach. Der Verbrauch war bei 2 Versuchen 23,28 und 23,48 ccm und steigerte sich, wenn ich mit ausgekochtem Wasser arbeitete, auf 24,24 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$. Wir waren also schon der berechneten Anzahl von 25,87 ccm sehr nahe gekommen. Der Einfluß der Luft tritt hier deutlich zutage, aber es war nicht möglich, denselben vollkommener auszu-

[1]) Treadwell, 1907, S. 470.

schließen, als es bei diesen Versuchen geschah. Die noch bestehende Differenz führte ich zunächst auf einen Gehalt an Cuprisalz zurück. Wenn nun dieses in der Lösung vorhanden war, so mußte es aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung, die mit Stärkelösung versetzt war, Jod ausscheiden, denn in Post, Chem. techn. Analyse[1]), wird diese Ausscheidung zur quantitativen Bestimmung des Cuprisalzes beschrieben, eine Methode, die zuerst von de Haën[2]) empfohlen und von Low[3]) modifiziert wurde.

Wenn ich nun zu der ursprünglichen Kupferchlorürlösung angesäuerte Jodkaliumlösung und Stärkelösung zugab, so trat keine Jodausscheidung ein. Der Zusatz von nur 1% Cuprisalz brachte aber eine sofortige Bläuung hervor. Dieselbe trat aber auch auf, wenn ich z. B. 10 ccm Kupferchlorürlösung mit 200 ccm Wasser verdünnte und dann Jodkalium und Stärkelösung zusetzte. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte dann 3,4 ccm $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat, was einem Gehalt der Lösung an Cuprisalz von ungefähr 30% entsprochen hätte. Hierdurch war als sicher anzunehmen, daß mein Kupferchlorürlösung frei von zweiwertigem Kupfer war. Die Differenz, welche sich trotzdem in der elektrolytischen und maßanalytischen Bestimmung zeigte, bleibt daher unerklärt. Ich bin dieser Unstimmigkeit nicht weiter nachgegangen, da ich es vorzog, in der Folge das Cuprokupfer elektrolytisch zu bestimmen. Ich überzeugte mich zunächst qualitativ durch Zusatz von Jodkaliumstärke und Salzsäure, ob die Lösung cuprisalzfrei war. Traf dieses zu, dann wurde zur Entfernung der Chlors mit HNO_3 eingedampft, mit H_2SO_4 abgeraucht und nach dem Verdünnen mit Wasser das Kupfer auf der Netzelektrode abgeschieden. War Cuprisalz da, so wurde dieses in einer besonderen Probe jodometrisch in einer zweiten Probe das Gesamtkupfer elektrolytisch bestimmt. Aus der Differenz erfuhr ich das Cuprokupfer. Ich überzeugte mich indessen zuvor, ob ein größerer Gehalt an Cuprosalz die jodometrische Bestimmung des Cuprisalzes nicht beeinflußte. 25 ccm meiner Kupferchlorürlösung wurden mit

[1]) Post, Chem. techn. Analyse, III. Aufl., Bd. I, 630.
[2]) Anal. Chem. Pharm. 91, 237.
[3]) Eng. a. Min. J. 1895, 124.

je 5 ccm einer Kupferchloridlösung versetzt (0,4014 g $CuCl_2$- = 0,1452 g Kupfer auf 100 ccm aufgefüllt) und mit 200 ccm einer 2,5 n Kochsalzlösung verdünnt. Der Sollverbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat war 1,14 ccm. In der Tat verbrauchte ich 1,2 und 1,1 ccm.

Diese Methode der Cupri- resp. Cuprosalzbestimmung habe ich bei meinen späteren Analysen verwendet.

Obwohl nun von allen in Frage kommenden Lösungen nur Ferrocyankalium direkt mit $\frac{n}{10}$-$KMnO_4$ bestimmt wurde, werden der Übersichtlichkeit halber bei den Tabellen alle in Frage kommenden Faktoren in $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lösung ausgedrückt, wobei ich, was die Umrechnung der Kupfersulfatlösung anbetrifft, auf die Bemerkung auf Seite 21 verweise. Die Verhältnisse Cu : Fec geben auf diese Weise genau das Verhältnis der Anzahl Mole an, die miteinander in Reaktion treten. Diese Zahlen sind auch für die Kurvenzeichnungen, die sich aus den Tabellen ergeben, auf der Abszissenachse abgetragen worden.

3. Zusammenbringen der Lösungen und Probeentnahme.

a) Luftunempfindliche Lösungen.

Die luftunempfindlichen Lösungen wurden aus Büretten in dickwandige, weithalsige Glasflaschen eingelassen, die einen Durchmesser von ca. 50 mm und eine Höhe von 170 mm hatten. Nach dem Einfüllen wurden sie mittelst eines Gummistopfens luftdicht verschlossen und auf der Schüttelmaschine zwei Stunden bewegt. Die Niederschläge setzten sich dann in 12 bis 24 Stunden so weit ab, daß man aliquote Teile der überstehenden Lösung herauspipettieren und zur Untersuchung heranziehen konnte.

b) Luftempfindliche Lösungen.

Was das Einfüllen der luftempfindlichen Lösungen der Kupferchlorürversuchsreihen anbetrifft, so wurden dieselben Flaschen, wie eben beschrieben, mit einer bestimmten Menge Ferrocyankalium- resp. Ferricyankaliumlösung gefüllt und dann mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen. Eine Bohrung diente zur Aufnahme eines Gaszuleitungsrohres,

die andere zu der eines Gasableitungsrohres, die dritte zur Einführung der Bürettenspritze. Das erste Rohr reichte bis auf das Flüssigkeitsniveau, durch dasselbe drängte Wasserstoff die Luft zum Gasableitungsrohr hinaus, von deren Entfernung man sich durch Anbrennen des in einem Reagenzrohr aufgefangenen Gasgemisches überzeugen konnte. Sobald alle Luft aus der Flasche entfernt war, wurde in die dritte Stopfenbohrung die verlängerte Bürettenspitze luftdicht eingeführt und ein bestimmtes Quantum der Kupferchlorürlösung zugelassen. Jetzt wurde zuerst das Ableitungsrohr verschlossen, dann die Bürettenspitze herausgezogen, wobei die Stopfenöffnung mit einem Glasstab verschlossen wurde. Hierauf quetschte ich die Wasserstoffzuleitung, die während der ganzen vergangenen Zeit das Gas zugeführt hatte, ab und verschloß auch dieses Glasrohr mit einem Stückchen Gummischlauch, welches auf der einen Seite mit einem gut passenden Glasstab versehen war. Die Flaschen wurden jetzt zwei Stunden geschüttelt und die überstehende Lösung nach dem Absitzen in folgender Weise herauspipettiert:

Das vorhin erwähnte Gaszuleitungsrohr wurde wieder an den Wasserstoffapparat angeschlossen und zwar mit derselben Vorsicht, wie es vorhin von demselben entfernt worden war. Nachdem derselbe in Tätigkeit gesetzt war, wurde der Glasstab aus der Lösung entfernt, durch welche Kupferchlorürlösung zugefügt worden war und durch diese Bohrung eine Pipette gesteckt, die bis auf das Flüssigkeitsniveau hinunterreichte. Sobald diese mit Wasserstoff gefüllt war, wurde sie in die Flüssigkeit versenkt und durch den Druck des Wasserstoffgases gefüllt (event. mußte man durch Saugen nachhelfen). Die in der Pipette gesammelte Lösung wurde nun möglichst schnell, um sie vor etwaiger Oxydation zu schützen, zur Untersuchung gebracht.

Es sei noch bemerkt, daß der Gesamtgehalt an Kupfer der Kupferchlorürlösung gleichzeitig bei jeder Versuchsreihe neu bestimmt wurde, da er namentlich im Anfang bei einer neu angesetzten Lösung schwankte.

B. Versuchsdaten.

Siehe Seite 27—32.

Versuchsreihe I.

Kupfersulfat und Ferrocyankalium.

Lösungen: 20 ccm $CuSO_4 = 20{,}28$ ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung); 20 ccm $K_4Feoc = 20{,}25$ ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion			Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		Das entspricht an ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		im Niederschlag	Farbe des Niederschlags
	$CuSO_4$	K_4Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	
1	10	90	10,14	91,13	0,11	0,0	80,40	0,96	zuerst dunkelbraun, dann eigelb
2	15	85	15,21	86,06	0,18	0	72,00	1,08	„
3	20	80	20,28	81,00	0,25	0	62,00	1,07	braungelb
4	30	70	30,42	70,88	0,43	0	41,20	1,03	rotbraun
5	35	65	35,49	65,81	0,54	0	36,00	1,19	„
6	40	60	40,56	60,75	0,67	0	26,00	1,17	„
7	45	55	45,63	55,69	0,82	0	18,20	1,22	„
8	47	53	47,66	53,66	0,89	0	13,90	1,20	„
9	50	50	50,70	50,63	1,00	0	9,60	1,24	„
10	52	48	52,73	48,60	1,08	0	5,87	1,24	„
11	55	45	55,77	45,56	1,22	0	1,80	1,28	„
12	60	40	60,84	40,50	1,50	0	0	1,50	dunkelrotbraun
13	65	35	65,91	35,44	1,86	5,60	0	1,78	„
14	70	30	70,98	30,38	2,34	30,10	0	1,84	„
15	73	27	74,02	27,34	2,70	45,87	0	1,87	„
16	75	25	76,05	25,31	3,00	48,80	0	?	„
17	77	23	78,08	23,29	3,35	69,16	0	1,87	„
18	80	20	81,12	20,25	4,00	80,80	0	2,01	dunkelbraun
19	85	15	86,19	15,19	5,70	109,36	0	2,08	„
20	90	10	96,26	10,13	9,50	141,20	0	2,04	„

Versuchsreihe II.

Kupfersulfat und Ferrocyannatrium.

Lösungen: 20 ccm $CuSO_4$ = 19,44 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung); 20 ccm K_4 Feoc = 20,04 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion			Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		das entspricht an ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		im Niederschlag	Farbe des Niederschlags analog Übersichtsreihe I.
	$CuSO_4$	Na_4Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	
1	10	90	9,72	90,18	0,108	0	79,50	0,90	
2	30	70	29,16	70,14	0,41	0	41,48	1,02	
3	55	45	53,46	45,09	1,20	0	7,50	1,42	
4	60	40	58,32	40,08	1,46	0	1,10	1,50	
5	65	35	63,18	35,07	1,80	1,18	0	1,77	
6	80	20	77,76	20,04	3,90	71,00	0	2,10	

Versuchsreihe III.

Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure

Lösungen: 20 ccm $CuSO_4$ = 19,44 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung) 20 ccm H_4Feoc (Merk, Darmstadt) 97,5%ig ungereinigt = 15,70 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$; Versuch 1—3 inkl.

20 ccm $CuSO_4$ = 19,30 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung) 20 ccm H_4Feoc (Merk, Darmstadt 98%ig gereinigt.) = 14,50 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$; Versuch 4—8 inkl.

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion			Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		das entspricht in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		im Niederschlag	Farbe des Niederschlags
	$CuSO_4$	H_4Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	
1	30	70	29,16	54,95	0,53	0	34,75	1,42	dunkelbraun
2	60	40	58,32	31,40	1,87	0	0	1,87	„
3	80	20	77,67	15,70	4,97	85,13	0	2,24	„
4	30	70	28,95	50,75	0,57	0	30,25	1,40	„
5	55	45	53,08	32,63	1,60	0	2,00	1,73	„
6	60	40	57,90	29,00	2,00	0	0	2,00	„
7	80	20	77,20	14,50	5,32	46,40	0	2 10	„

Versuchsreihe IV.

Kupfersulfat und Ferricyankalium.

Lösungen: 20 ccm $CuSO_4$ = 19,33 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung); 20 ccm K_3Feic = 19,28 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ (n. Umrechnung).

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion			Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		das entspricht an ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		im Niederschlag	Färbung des Niederschlags
	$CuSO_4$	K_2Feic	Cu	Feic	Cu : Feic	Cu	Feic	Cu : Feic	
1	10	90	9,67	86,76	0,11	0	79,92	1,41	schmutzig grüngelb
2	15	85	14,50	81,94	0,18	0	71,51	1,38	„
3	20	80	19,33	77,12	0,25	0	63,67	1,43	„
4	30	70	28,99	67,48	0,43	0	46,27	1,36	„
5	35	65	33,83	62,66	0,54	0	38,62	1,41	„
6	40	60	38,66	57,84	0,67	0	30,40	1,41	„
7	50	50	48,33	48,20	1,00	0	14,15	1,42	„
8	60	40	57,99	38,56	1,50	0,61	0	1,49	„
9	65	35	62,83	33,74	1,86	11,96	0	1,51	„
10	70	30	67,66	28,92	2,34	24,10	0	1,51	„
11	75	25	72,48	24,10	3,00	35,82	0	1,52	„
12	80	20	77,32	19,28	4,00	47,96	0	1,52	„
13	90	10	86,99	9,64	9,00	71,95	0	1,56	„

Versuchsreihe V.

Kupferchlorür und Ferrocyankalium.

Lösungen: Faktor der CuCl-Lösg. bei Versuch 1. 2. 3. 5. 9. 11. 12: 1,12 Faktor der K_4Feoc-Lösg. b. d. entsprech. Versuchen 0,97.
" " " " " 4. 6. 7: 1,034 " " " " " " " 0,99.
" " " " " 8. 10: 1,025 " " " " " " " 0,99.

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion			Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		das entspricht in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		im Niederschlag	Farbe
	CuCl	K_4Feoc	Cu	Feoc	Cu : Feoc	Feoc	Cu	Cu : Feoc	
1	10	90	11,20	87,30	0,13	82,30	0	2,00	weiß
2	40	60	44,80	58,20	0,77	36,21	0	2,00	"
3	46	54	51,52	52,38	1,00	27,56	0	2,05	"
4	65	35	67,21	34,65	1,94	0	0	1,94	"
5	63	37	70,56	35,89	1,96	0	0	1,96	"
6	70	30	72,38	29,70	2,44	0	2,70	2,34	"
7	73	27	75,48	26,73	2,82	0	10,10	2,45	"
8	75	25	78,90	24,75	3,18	0	13,14	2,65	"
9	75	25	84,00	24,25	3,45	0	10,00	3,12	"
10	79	21	83,11	20,79	4,00	0	19,24	3,07	"
11	80	20	89,60	19,40	4,60	0	28,60	3,14	"
12	90	10	100,80	9,70	10,40	0	64,40	3,75	"

Versuchsreihe VI.

Kupferchlorür und Ferricyankalium.

Lösungen: Faktor der CuCl-Lösg. bei Versuch 1. 2. 3. 4: 1,052 Faktor der K_3Feic-Lösg. b. d. entsprech. Versuchen 1,009.
„ „ „ „ „ 6. 8: 1,044 „ „ „ „ „ „ „ 0,982.
„ „ „ „ „ 5. 10. 11: 1,103 „ „ „ „ „ „ „ 0,950.
„ „ „ „ „ 7. 9: 1,052 „ „ „ „ „ „ „ 0,982.

Nummer	Mischungsverhältnis beim Zusammenbringen der Lösungen					nach der Reaktion					Bemerkungen
	Verwendung an ccm Lösung (abgemessen)		Das entspricht in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	in Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$				im Niederschlag	Farbe
	CuCl	K_3Feic	Cu	Feic	Cu : Feic	Feic	Feoc	Cu·	Cu··	Cu : Feoc	
1	10	90	10,52	90,81	0,12	80,92	2,50	0	0	1,42	dunkelbraun
2	30	70	31,56	70,63	0,45	39,43	5,20	0	0	1,21	„
3	40	60	42,08	60,54	0,70	19,00	5,66	0	0	1,17	„
4	50	50	52,60	50,45	1,04	0	5,73	0	0	1,18	rotbraun
5	60	40	66,18	38,00	1,74	0	0	0	0	1,74	rotbraun purpurfarbig
6	65	35	67,86	34,37	1,97	0	0	0	0	1,97	„
7	70	30	73,64	29,46	2,50	0	0	5,03	0	2,33	„
8	74	26	77,26	25,53	3,00	0	0	14,80	Spuren	2,41	„
9	76	24	79,95	23,57	3,39	0	0	21,40	2,50	2,48	„
10	75	25	82,73	23,75	3,48	0	0	24,00	2,73	2,47	„
11	90	10	99,27	9,50	10,40	0	0	68,00	8,56	3,30	weiß-purpurstichig

Am Schluß der Arbeit habe ich die Ergebnisse der Versuchsreihen der besseren Übersichtlichkeit halber in Koordinatensysteme eingezeichnet.

Auf der Abszisse ist das Verhältnis der Mole Cu : Fec vor der Niederschlagsbildung, auf der Ordinate das Verhältnis derselben Mole im Niederschlag selbst, abgetragen.

C. Erklärung der Versuchsergebnisse und Kurven.

Einwirkung von Kupfersulfat auf Ferrocyankalium.

Fig. I.

In Fig. I ist das Verhältnis Cu : Fec im gebildeten Niederschlage als Funktion des Mischungsverhältnisses $CuSO_4 : K_4Feoc$ durch die ausgezogene Linie dargestellt, an deren geschwungenem Verlaufe wir sofort erkennen, daß es sich nicht um einen gleichmäßig zusammengesetzten Niederschlag handelt. Es ergeben sich vielmehr eine Reihe von Niederschlägen mit stets wechselndem Kupfergehalt im Molekül. Nur gibt es eine kupferärmste der Formel $K_2CuiFeoc$, eine kupferreichste der Formel Cui_2Feoc. Sowohl der Körper $K_2CuiFeoc$, wie auch der Körper Cui_2Feoc bildet sich erst bei beträchtlichem Überschuß von K_4Feoc resp. $CuSO_4$. Sämtliche Mischungsverhältnisse der Ausgangslösungen, die sich zwischen den eben angedeuteten extremen Fällen bewegen, führen Niederschläge herbei, in welchen das Verhältnis Cu : Fec zwischen 1 : 1 und 2 : 1 schwankt. Wenn wir annehmen, daß die Reaktionen

1. $CuSO_4 + K_4Feoc = K_2CuiFeoc + K_2SO_4$
2. $2\,CuSO_4 + K_4Feoc = Cui_2Feoc + 2\,K_2SO_4$
3. $Cui_2Feoc + K_4Feoc = 2\,K_2CuiFeoc$
4. $K_2CuiFeoc + CuSO_4 = Cui_2Feoc + K_2SO_4$

vollständig verlaufen, so müßte die Kurve die Form der punktierten Linie besitzen.

Alle Mischungsverhältnisse, in welchen Cu : Feoc kleiner als 1 : 1 wäre, müßten dann ein Niederschlagsverhältnis obiger Stoffe gleich 1 : 1 hervorbringen, das überschüssige Feoc müßte in der Lösung zu finden sein, sofern man nicht überhaupt andere Niederschläge von der Zusammensetzung, wie z. B. $K_6CuiFeoc_2$ annimmt.

Eine Annäherung an das Mischungsverhältnis Cu : Feoc = 1 : 1 hätte eine Abnahme des Feoc-Überschusses der überstehenden Lösung zur Folge. Wäre dieses Verhältnis erreicht, Punkt y, so müßte der Niederschlag $K_2CuiFeoc$ in völlig Cu und Feoc freier Lösung (vgl. Gleichung 1) erscheinen.

Nun begänne der Überschuß des $CuSO_4$ seine Wirkung auf den bis jetzt erhaltenen Niederschlag auszuüben, ein Vorgang, den Gleichung 2 veranschaulicht. (Wenn wir unsere Betrachtung von der rechten Seite der Kurve begonnen hätten, also umgekehrt von der Verbindung Cui_2Feoc ausgegangen wären, so hätte uns Gleichung 3 die analogen Verhältnisse beim Anwachsen des K_4Feoc-Gehaltes gezeigt.)

Die überstehende Lösung würde vom Punkte y (Verh. 1:1) an bis zum Punkte x (Verh. 2:1) weder Cu- noch Feoc-Ionen enthalten, d. h. $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ würden sich vollkommen ausfällen, das Verhältnis von Cu:Feoc würde in der Ausgangsmischung und im Niederschlag dasselbe sein. Graphisch würden diese Vorgänge durch die Linie x y dargestellt sein. Rechts vom Punkte x würden wir wieder die über dem durch Gleichung 2 gegebenen Verhältnis vorhandene $CuSO_4$-Menge in Lösung vorfinden.

Die wirkliche Kurve verläuft aber in anderer Weise. Sie zeigt, wenn wir unsere Betrachtung wieder von der linken Seite derselben ausgehend beginnen, daß wir die Verbindung $K_2CuiFeoc$ nur bei einem großen Überschuß des Feoc-Salzes erreichen können ($Cu : Feoc < 0{,}11 : 1$).

Je geringer das Überwiegen dieses Salzes in der Mischung wird, um so mehr findet ein Anwachsen des Kupfergehalts im Molekül statt. Wird das Mischungsverhältnis Cu : Feoc gleich 1,5, so finden wir in der sich über dem Niederschlag befindlichen Lösung weder Cu- noch Feoc-Ionen. In diesem einzigen Verhältnis findet eine vollständige Ausfällung der Salze statt, Cu : Feoc verhält sich also im Niederschlag auch wie 1,5. In diesem Punkte (in der Figur mit v bezeichnet) schneidet die sich aus den Versuchen ergebende Linie die vorhin besprochene ideale Kurve. Während nun bis zu diesem Mischungsverhältnis Feoc in der überstehenden Lösung (in Punkt v = O werdend) nachzuweisen war, so tritt jetzt bei vermehrtem Zusatz des $CuSO_4$-Salzes letzteres in derselben auf. Gleichzeitig bringt

uns diese Verschiebung, was die Zusammensetzung des Niederschlags anbetrifft, immer der reinen Verbindung Cui_2Feoc näher, welche allerdings erst, wie aus der Figur ersichtlich ist, bei einem Mischungsverhältnis $Cu : Feoc > 4$ erreicht wird.

Wenn es auch nun ohne weiteres klar ist, daß wir es mit den Verbindungen $K_2CuiFeoc$, Cui_2Feoc und mit Mischungen dieser Körper zu tun haben, so zeigt doch der zweifach geschwungene Lauf der Kurve, daß es sich nicht um einen allmählichen Übergang des einen Körpers in den andern handelt, sondern daß hier verwickelte Vorgänge stattfinden müssen.

Ich habe versucht, mir diese Erscheinungen in der Weise zu erklären, daß ich in dem Punkte der Kurve, wo sich $Cu : Feoc$ sowohl im Mischungs- als im Niederschlagsverhältnis wie 1,5 verhält (wo sich also die Salze vollkommen ausfällen), eine chemische Verbindung der Zusammensetzung $K_2Cui_3Feoc_2$ angenommen habe, welche mit einem Überschuß von $CuSO_4$ einerseits und einem solchen von K_4Feoc andererseits in umkehrbarer Reaktion in die einfachen Verbindungen Cui_2Feoc und $K_2CuiFeoc$ übergeführt wird.

5. $K_2Cui_3Feoc_2 + CuSO_4 \rightleftharpoons 2\,Cui_2Feoc + K_2SO_4$
6. $K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc,$

so daß wir den Vorgang wie folgt schreiben können:

$$3\,CuSO_4 + 2\,K_4Feoc \rightarrow \begin{cases} \rightarrow + CuSO_4 \rightleftharpoons 2\,Cui_2Feoc + K_2SO_4 \\ = K_2Cui_3Feoc_2 \\ \rightarrow + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc \end{cases}$$

Auf der Strecke von v bis b würden dann Gemische von $K_2CuiFeoc$ und $K_2Cui_3Feoc_2$, auf der Strecke v bis c solche von Cui_2Feoc und $K_2Cui_3Feoc_2$ vorliegen.

Bei einem sehr großen Überschuß von $CuSO_4$ resp. K_4Feoc werden die beiden Gleichgewichte 5 resp. 6 praktisch vollständig nach rechts verlegt, so daß wir links von b die einzelne Verbindung $K_2CuiFeoc$, rechts von c: Cui_2Feoc vor uns haben.

Freilich können aus dem Verlauf der Kurven Bedenken gegen das Vorliegen der umkehrbaren Reaktionen 5 und 6 vorgebracht werden.

Nehmen wir z. B. eine der Reaktion

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$$

analoge andere bekannte zum Vergleich:

$$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3.$$

Auf diese wirklich umkehrbare Reaktion läßt sich das Massenwirkungsgesetz, welches sich ja direkt nur auf Reaktionen in einer homogenen Phase benutzen läßt, anwenden, wenn man annimmt, daß die festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO einen, wenn auch kleinen Dampfdruck besitzen und demzufolge in der Gasphase neben der Kohlensäure vorhanden sind. Dann gilt bekanntlich:

$$\frac{{}^cCaO + {}^cCO_2}{{}^cCaCO_3} = K.$$

Da nun bei Gegenwart der festen Stoffe CaO und $CaCO_3$ ihre Konzentration im Gasraum konstant ist, so gilt:

$${}^cCaCO_3 = K_1;\ {}^cCaO = K_2$$

$${}^cCO_2 = \frac{K\,K_1}{K_2} = C,$$

d. h. bei gegebener Temperatur kann ein Gemisch von CaO und $CaCO_3$ nur bei einer einzigen Konzentration des CO_2 existieren.

Wenden wir diese Betrachtungen auf unser angenommenes umkehrbares Gleichgewicht

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$$

an, so müssen wir, um auch hier das Massenwirkungsgesetz anwenden zu können, voraussetzen, daß die Stoffe $K_2Cui_3Feoc_2$ und $K_2CuiFeoc$ eine gewisse Löslichkeit besitzen. Dann gilt analog:

$$\frac{{}^cK_2Cui_3Feoc_2 + {}^cK_4Feoc}{{}^cK_2CuiFeoc} = a.$$

Da ferner $K_2Cui_3Feoc_2$ und $K_2CuiFeoc$, sofern sie in einer Lösung als Bodenkörper vorhanden sind, eine konstante Löslichkeit besitzen, so muß sein:

$$K_2Cui_3Feoc_2 = a_1;\ K_2CuiFeoc = a_2$$

und mithin

$${}^cK^4Feoc = \frac{a \cdot a^3{}_2}{a_1} = b,$$

d. h. $K_2Cui_3Feoc_2$ und $K_2CuiFeoc$ können nur bei einer einzigen Konzentration von K_4Feoc nebeneinander bestehen.

Die Tabelle lehrt aber, daß das nicht zutrifft (die in der Rubrik, Tabelle I, unter „In Lösung“ für Cu und Feoc stehenden Zahlen sind den Konzentrationen dieser Stoffe direkt proportional, da sie sich auf den Gehalt der gesamten, über dem Niederschlag befindlichen Lösung beziehen und dieser zufolge der in Rubrik „Anwendung an ccm-Lösung“ verzeichneten Mischungsfmengen stets 100 ccm betrug). Diese tatsächlichen Verhältnisse lassen sich nur so erklären, daß die Löslichkeiten der beiden festen Stoffe hier nicht konstant sind, sondern von ihrem Mengenverhältnis im Niederschlag abhängen. Eine solche Abhängigkeit der Löslichkeit der einen festen Komponente von der anderen würde dann vorauszusehen sein, wenn die einzelnen Komponenten nicht jede für sich eine Phase darstellten, sondern wenn sie zusammen eine gemeinsame Phase bildeten. Eine solche Möglichkeit ist nun hier naheliegend, wo wir es nicht mit kristallinen, sondern kolloidalen Niederschlägen zu tun haben, die gern gemeinsam eine feste Lösung bilden; aber selbst erstere können durch Bildung von Mischkristallen die vermutete Erscheinung hervorrufen. In der Tat habe ich keine andere Erklärungsmöglichkeit der beobachteten Vorgänge. Dieselbe Betrachtung ist natürlich sinngemäß auf Gleichung 5 anzuwenden.

Auf eine eigentümliche Beobachtung muß ich hier noch hinweisen, welche ich erst nach Abschluß meiner Arbeit zufällig machte. Die Niederschläge, welche bei einem Mischungsverhältnis: Cu : Feoc kleiner als 0,43 entstanden, also in der Nähe von b waren, hatten beim Vermischen der Lösungen ein dunkelpurpurrotes Aussehen; als ich einen solchen Niederschlag in Berührung mit der nach seiner Bildung überstehenden Lösung längere Zeit hatte stehen lassen, beobachtete ich, daß derselbe eine schmutzig-eigelbe Farbe angenommen hatte. Ich wiederholte diesen Versuch und konnte die Erscheinung abermals feststellen; dabei hatte sich der Niederschlag in ganz dünner Schicht auf dem Boden abgesetzt; während er, so lange er die purpurrote Farbe aufwies, viel voluminöser war. Es hatte hiernach den Anschein, als ob der primäre Niederschlag aus einer kolloidalen in eine kristalline Form übergegangen war.

Ob es sich aber hier lediglich um eine solche physikalische Umwandlung handelt, oder ob nicht vielleicht eine chemische Umsetzung nach:

$$2\,K_2CuiFeoc = KCuoCuiFeoc + K_3Feic$$

stattfindet, konnte ich leider nicht mehr verfolgen. Beinahe möchte ich wegen der bedeutenden Farbänderung der letzteren Ansicht zuneigen.

Einwirkung von Kupfersulfat auf Ferrocyankalium.

Bei dem Vermischen der Lösungen von Natriumferrocyanid mit Cuprisulfat (siehe Tabelle II) haben wir dieselben Verhältnisse, wie oben beschrieben, vor uns, weshalb sich eine Darstellung der mit diesen Lösungen gewonnenen Ergebnisse erübrigt.

Einwirkung von Kupfersulfat auf Ferrocyanwasserstoffsäure.

Fig. II.

Dagegen verdienen die Resultate, die mit Lösungen von freier Ferrocyanwasserstoffsäure und Kupfersulfat erhalten wurden, eine gesonderte Betrachtung. Die Daten der Tabelle III sind zu der graphischen Darstellung in Fig. II benutzt worden. Die punktierte Kurve würde wieder die Verhältnisse zur Anschauung bringen, wenn die Reaktionen 1 bis 4 (vgl. S. 33 wo natürlich für das Atom K stets H gesetzt wird) so verliefen, daß ein Überschuß von Kupfersulfat über die der Gleichung 2 entsprechende Menge die Verbindung Cui_2Feoc, ein Überschuß von H_4Feoc über die der Gleichung 3 entsprechende Menge die Verbindung $H_2CuiFeoc$ bildete, und wenn bei zwischenliegenden Verhältnissen der beiden Komponenten die Reaktionen:

7. $Cui_2Feoc + H_4Feoc = H_2CuiFeoc$ und
8. $H_2CuiFeoc + CuSO_4 = Cui_2Feoc + H_2SO_4$

vollständig verliefen.

Die Tatsachen indessen, welche durch die ausgezogene Linie dargestellt werden, lehren, daß sich hier gerade bei dem Mischungsverhältnis $Cu : Feoc = 2$ auch im Niederschlag dasselbe Verhältnis vorfindet, daß sich also $CuSO_4$ und H_4Feoc gerade in dem der Gleichung 2 $CuSO_4 + H_4Feoc$ entsprechen-

den Molverhältnis vollständig ausfällen. Von diesem Punkte, in der Figur mit x bezeichnet, wendet sich die Kurve sowohl rechts als auch links nach oben von der punktierten Linie ab.

Fassen wir zunächst die Abweichung der Kurve nach rechts ins Auge, so würde ein Überschuß von Kupfersulfat über das Molverhältnis der Gleichung 2, Niederschläge erzeugen, in denen Cu : Feoc größer als 2 ist. Da nun ein größeres Verhältnis Cu : Feoc als 2, wie es der Verbindung Cui_2Feoc entspricht, nicht möglich ist, so okkludiert dieser Niederschlag entweder Kupfersulfat oder die Abweichung ist auf Fehler in der Bestimmung der einzelnen Bestandteile zurückzuführen.

Die letztere Möglichkeit scheint hier die gegebene, denn wenn wirklich Cui_2Feoc, $CuSO_4$ okkludierte, so hätte dies sich auch beim Mischen von K_4Feoc und großem Überschuß an $CuSO_4$ zeigen müssen.

Für die Annahme, daß es sich um Fehler in der analytischen Bestimmung handelt, spricht besonders, daß die Abweichung mit steigender $CuSO_4$-Konzentration nicht regelmäßig steigt, denn wir haben:

Mischungsverhältnis Cu : Feoc	Niederschlagsverhältnis Cu : Feoc,
4,97	2,24
5,32	2,1

Daß hier bei der Verwendung der freien Ferrocyanwasserstoffsäure Fehler in der analytischen Bestimmung leichter eintreten können als bei Verwendung der Salze, leuchtet ein, wenn man sich die große Zersetzlichkeit dieser Säure vergegenwärtigt.

Lassen sich die kleinen Abweichungen der Kurve von der punktierten Linie rechts von x durch analytische Fehler erklären, so ist dies nicht mehr für den links von x befindlichen Teil angängig. Die Kurve scheint hier in eine zur Abszisse parallele Linie auszulaufen, die zwischen dem Verhältnis Cu : Feoc im Niederschlage gleich 1,4—1,5 (in Wirklichkeit wohl bei 1,5) liegt.

Machen wir diese Annahme, so würde es sich auf der Kurve x a um folgendes Gleichgewicht handeln:

$$9.\ 3\,Cui_2Feoc + H_4Feoc \rightleftharpoons 2\,H_2Cui_3Feoc_2,$$

welches erst bei einem großen Überschuß von H_4Feoc praktisch

vollständig nach rechts verschoben wird. Ist der Überschuß jedoch nicht so groß, wie z. B. auf der Kurvenstrecke a x, so haben wir es mit einer Mischung von Cu_2Feoc und $H_2Cu_3Feoc_2$ zu tun. Würde die Reaktion 9 eine vollständig verlaufende sein, dann müßte die Kurve den Verlauf x z o haben.

Daß oberhalb eines Mischungsverhältnisses Cu : Feoc = 2 nur Cu_2Feoc entsteht, entspricht vollständig den Angaben der Literatur, nach welchen man, um diesen Körper zu erhalten, H_4Feoc mit einer mindestens doppelten Molmenge $CuSO_4$ fällen muß. Analoge umkehrbare Gleichgewichte, wie wir sie beim Kaliumsalz beobachtet haben (vgl. Gleichung 5 und 6), scheinen hier nicht vorhanden. Im speziellen scheint eine Verbindung $H_2CuiFeoc$ nicht existenzfähig zu sein.

Bevor ich nun in der Erklärung meiner Ergebnisse fortfahre, möchte ich die bis jetzt erhaltenen Resultate mit denen Meßners vergleichen.

Was zunächst die Cupriferrocyanide anbelangt, so findet dieser Forscher, daß die Verbindung $Na_2CuiFeoc$ immer entsteht, wenn Cuprisalzlösungen mit solchen von Ferrocyannatrium im Überschuß gekocht werden, und zwar als stumpfe, vierseitige (quadratische) Prismen, die je nach ihrer Größe nach dem Trocknen glänzende, braune Kristalle oder eine mit auffallend schönem Kupferglanz versehene Kristallmasse darstellen.

Er stellt sie am einfachsten dar, indem er reines, aus Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure dargestelltes Ferrocyankupfer mit Ferrocyannatriumlösung kocht, vom amorphen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat erkalten läßt, worauf sich dann je nach der Konzentration der angewendeten Ferrocyannatriumlösung die Verbindung mehr oder weniger schnell abscheidet.

Diese Beobachtungen sind aus zwei Gründen mit den meinigen nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen.

Erstens waren sämtliche Niederschläge, welche ich beim Zusammenbringen (allerdings in der Kälte) von Cu und Feoc erhielt, amorph. Freilich muß ich an dieser Stelle daran erinnern, daß der amorphe, purpurbraune Niederschlag, der bei großem Überschuß von K_4Feoc fiel, und die Zusammensetzung $K_2CuiFeoc$ besaß, allmählich in einen scheinbar kristallinen überging, der aber ein hellgelbes Aussehen hatte (s. S. 37).

Zweitens waren meine sämtlichen Cupriferrocyanide in kaltem und heißem Wasser unlöslich, resp. sehr schwer löslich, während doch der von Meßner beschriebene Körper aus einer heißen Lösung auskristallisierte.

Ich habe nun zunächst nach Messners Methode, dessen Cupriferrocyanid hergestellt, und zwar sowohl durch Kochen von Cui_2Feoc mit Ferrocyannatriumlösungen, als auch von Kupfersulfatlösungen mit überschüssigem Ferrocyannatrium. Nach dem Filtrieren kristallisierte in der Tat beim Erkalten ein Salz aus, welches das von Meßner beschriebene Aussehen besaß und bei einer quantitativen Bestimmung des Cu und Feoc ein Verhältnis Cui : Feoc = 1 ergab.

Im Vergleich zu den verwendeten Mengen Kupfersulfat und Ferrocyannatrium war es an Menge stets gering, wie das ja auch bei Meßner der Fall gewesen zu sein scheint, der vom amorphen Niederschlag abfiltrierte. Meßners Salz war auch nicht in heißem Wasser, sondern nur in der heißen Mutterlauge, aus der es gefallen war, löslich, wurde aber von heißem Wasser zersetzt.

Es konnte sich mithin hier nicht um eine einfache Lösung in der Wärme und Auskristallisation in der Kälte handeln, sondern ein in der Mutterlauge befindlicher Stoff mußte den Körper unter irgendwelcher Veränderung in der Wärme lösen, eine Veränderung, die beim Erkalten wieder zurückging.

Die von Meßner gefundene Entstehungsweise des Na_2Cui-Feoc mußte also eine ganz besondere, eigenartige und komplizierte sein. Ich habe mich bemüht, derselben auf den Grund zu kommen.

Einen Fingerzeig für die Richtung, in der sich meine diesbezüglichen Versuche zu bewegen hatten, gab mir die Beobachtung, daß stets beim Kochen von $CuSO_4$ mit überschüssiger Na_4Feoc-Lösung ein ziemlich intensiver Geruch nach Blausäure auftrat.

Die Entstehung der Blausäure läßt sich durch eine Zersetzung des Na_4Feoc nach

$$2\,Na_4Feoc = Na_2FeoFeoc + 6\,NaCN$$

erklären, eine Zersetzung, welche möglicherweise durch die vorhandenen Cupriionen, indem diese das Ferroferrocyanid in Berliner Blau überführen, begünstigt wird. Diese zuletzt aus-

gesprochene Vermutung findet eine Stütze in der von mir und auch von Meßner gemachten Beobachtung, daß der Niederschlag beim Kochen eine grüne bis blaue Färbung annimmt. Mag man nun auch über die Entstehung der Blausäure verschiedener Ansicht sein, so ist doch das Vorhandensein von CN-Ionen in der Mutterlauge resp. in der gekochten Lösung sicher.

Es ist nun eine wohl schon länger bekannte und auch neuerdings von Sanchez[1]) zur Bestimmung des Kupfers ausgenutzte Tatsache, daß sich der aus Cui und Feoc entstandene Niederschlag in NaCN-Lösungen löst. Ich selbst habe einige diesbezügliche Versuche ausgeführt, um mich zu überzeugen, ob und welche Mengen kleine Konzentrationen von CN' Cupriferrocyanid zu lösen vermögen, denn nur um kleine Konzentrationen konnte es sich ja im vorliegenden Falle handeln. In sechs Flaschen wurden je 10 ccm m. $CuSO_4$-Lösung mit je 50 ccm $\frac{m}{2}$ Na_4Feoc-Lösung gemischt. Dieses Mischungsverhältnis führte, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, zu einer vollständigen Ausfällung des Kupfers. In die einzelnen Flaschen kamen dann die hierunter angegebenen Mengen einer m. NaCN-Lösung. Es wurde zwei Stunden geschüttelt, ein bestimmtes Volumen der klaren, über dem Niederschlag stehenden Lösung abpipettiert und das Kupfer in derselben elektrolytisch bestimmt.

Folgendes wurde gefunden:

Flasche Nr.	ccm m. NaCN-Lösung	g Cu gefunden in Lösg.
1	$^1/_{10}$ ccm m. NaCN	0,0024
2	1 „ „ „	0,0160
3	2 „ „ „	0,0300
4	3 „ „ „	0,0423
5	4 „ „ „	0,0663
6	5 „ „ „	0,0756

Durch diese Versuchsreihe ist zunächst nur erwiesen, daß selbst kleine Mengen von NaCN meßbare Mengen Kupfer trotz Gegenwart von Na_4Feoc in Lösung zu halten vermögen; es

[1]) C. B. 10, I, 866.

war nur noch zu zeigen, daß diese Fähigkeit in der Wärme größer ist als in der Kälte.

Als ich zu einer Kupfersulfatlösung überschüssige Ferrocyannatriumlösung setzte und danach in der Kälte vorsichtig so lange NaCN-Lösung zufügte, bis der zuvor entstandene Niederschlag sich eben löste, so blieb derselbe auch gelöst, sofern die Lösung nicht sauer wurde, etwa durch die Kohlensäure der Luft. Ansäuern vermindert ja durch Bildung des undissozierten Cyanwasserstoffes die CN'-Konzentration, weshalb eine Ausfällung hier leicht verständlich ist.

Wiederholte ich den Versuch in der Wärme, setzte ich also zu einem erwärmten Gemisch von $CuSO_4$ und überschüssigem Na_4Feoc so viel NaCN-Lösung, bis eben Lösung des Niederschlages erfolgte, so fiel ein Teil desselben beim Erkalten wieder aus.

Hierfür nur ein Beispiel:

Gemischt wurden bei ca. 50°:

Lösg. v. m. $CuSO_4$	$^1/_2$ m. Na_4Feoc	m. NaCN-Lösg.	beim Abkühlen
ccm	ccm	ccm	
1	2,2	3,7	Niederschlag
1	2 2	3,8	dto.
1	2,2	3,9	Ganz ger. Niederschl.
1	2 2	4,0	Kein Niederschlag

Man darf also auch beim Erwärmen nicht zu viel NaCN zusetzen, sonst bleibt das Gelöste auch beim Erkalten gelöst. Dem wird man entgehen, wenn man nur so viel NaCN-Lösung zugibt, daß sich nicht aller Niederschlag beim Erhitzen löst, und dann filtriert.

Ähnliche Verhältnisse walten nun ob, wenn man das $Na_2CuiFeoc$ nach der Vorschrift von Meßner darstellt und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß auch dort das Auskristallisieren des $Na_2CuiFeoc$ aus der gekochten Mischung beim Erkalten dadurch zustande kommt, daß beim Kochen kleine Mengen von NaCN entstehen, welche Kupfer in der Wärme in größerer Menge in Lösung halten, als in der Kälte neben dem überschüssigen Na_4Feoc bestehen kann.

Es kann nun noch die Frage entstehen: Wie kommt es, daß hier eine wohldefinierte Verbindung und gerade $Na_2CuiFeoc$ fällt?

Aus meinen Versuchen über die Einwirkung von Na_4Feoc auf $CuSO_4$ ergibt sich, daß bei großem Überschuß von Na_4Feoc über $CuSO_4$ der Niederschlag nahezu die Zusammensetzung $Na_2CuiFeoc$ besitzt.

Wenn durch NaCN bei Gegenwart von überschüssigem Feoc'''' Kupfer in Lösung gebracht wird, so kann das nur daher kommen, daß dieses Kupfer zum allergrößten Teil als komplexes Kupfercyanion in Lösung geht. Cupriionen können nur in solcher Menge vorhanden sein, wie dieses komplexe Ion in seine Einzelionen gespalten ist und diese Spaltung ist außerordentlich klein. Dadurch sind also Verhältnisse geschaffen, unter den $Cu^{\cdot\cdot}$ einem enormen Überschuß von Feoc'''' gegenübersteht. (Neben den aktuellen Ionen sind aber relativ viel potentielle vorhanden.)

Wenn man den Körper $Na_2CuiFeoc$ mit reinem Wasser schüttelt, so löst sich eine kleine Menge auf und setzt sich ins Gleichgewicht nach:

$$Na_2CuiFeoc \rightleftharpoons 2\,Na^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''.$$

Die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration ist unmeßbar klein. Gesetzt selbst den Fall, die Löslichkeit steigt mit steigender Temperatur, so braucht trotzdem auch in der Wärme nur eine unmeßbar kleine Menge in Lösung sein, und ein Ausfällen beim Abkühlen wird dann nicht bemerkt. Anders, wenn außerdem NaCN im Wasser gelöst ist, dann werden meßbare Mengen in Lösung gehen, weil aus dem Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in einen Komplex weggefangen werden, d. h. die aktuellen Ionen gehen in potentielle über.

$$\begin{array}{l} Na_2CuiFeoc \rightleftharpoons 2\,Na^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} + Feoc'''' \\ \qquad\qquad\quad + \\ \qquad\qquad 4\,CN' \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad Cu(CN)_4''. \end{array}$$

Erwärme ich, wodurch die Löslichkeit des $Na_2CuiFeoc$ steigt, so wird die Menge des in Lösung gehenden Körpers stärker steigen als beim Erwärmen mit reinem Wasser, sofern nicht angenommen wird, daß die Dissoziation des Komplexes mit steigender Temperatur abnimmt. Beim Erkalten wird dann auch eine meßbare Menge $Na_2CuiFeoc$ ausfallen.

Gegen eine solche Erklärung kann nur ein Bedenken auftauchen. In allen Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, daß Cu^{II} in wässriger Lösung durch NaCN zu Cu^{I} reduziert wird. Man sollte hiernach annehmen, daß wenn durch NaCN die Lösung des Cupriferrocyanids erfolgt, gleichzeitig eine Reduktion des gelösten Kupfers eintritt, und daß dann beim Abkühlen kein Cupri-, sondern ein Cuproferrocyanid fällt. Tatsächlich ist aber der Niederschlag ein Cupriferrocyanid, worauf schon die braune Farbe hindeutet. Die Cuproferrocyanide sind sämtlich weiß.

Für diese Tatsache könnten mehrere Umstände verantwortlich gemacht werden. Bei der Reduktion von zweiwertigem Kupfer in wässriger Lösung durch Cyanion entsteht Dicyan. Dieses ist ein Gas mit oxydierenden Eigenschaften und könnte bei Gegenwart von Feoc"" nach

$$(CN)_2 + 2\,Feoc"" = 2\,CN' + 2\,Feic"'$$

reagieren, so daß in Summa der Vorgang in folgender Weise dargestellt würde:

$Na_2CuiFeoc$ setzt sich ins Gleichgewicht im Wasser nach

$$Na_2CuiFeoc \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} + Feoc""$$

Die Löslichkeit wird erhöht dadurch, daß $Cu^{\cdot\cdot}$ nach folgender Gleichung fortgenommen wird:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 10\,CN' = 2\,Cui(CN)_4" + (CN)_2,$$

dann wirkt $(CN)_2$ auf Feoc"" nach

$$(CN)_2 + 2\,Feoc"" = 2\,CN' + 2\,Feic"'$$

$$\text{Sa: } 2\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,CN' + 2\,Feoc"" = 2\,Cu(CN)_4" + 2\,Feic"'$$

oder wir haben es mit anderen Worten mit folgendem Gleichgewicht zu tun:

$$Na_2CuiFeoc + 4\,CN' \rightleftarrows Cuo(CN)_4" + Feic"'.$$

Wenn dieses Gleichgewicht in der Wärme mehr rechts, in der Kälte mehr links gelegen wäre, dann ließe es sich erklären, wieso, trotzdem einwertiges Kupfer in Lösung enthalten ist, in der Kälte des Ferrocyanid des zweiwertigen Kupfers fällt.

Ich habe nun umfangreiche Versuche angestellt, welche diese Vermutung prüfen sollten. In ihren Einzelheiten will

ich sie nicht wiedergeben, sondern nur das Resultat anführen, daß sich für obige Theorie keine Anhaltspunkte ergeben haben.

Ich konnte zunächst mit Sicherheit feststellen, daß Dicyan unter keinen Umständen das Ferrocyanid in Ferricyanid zu verwandeln imstande ist.

Die obige Vermutung verlangt ferner, daß die Cyanentwicklung, welche beim Zusammenbringen von $CuSO_4$-Lösung mit NaCN auftritt, bei Gegenwart von Feoc ausbleiben oder zum mindesten geringer sein muß, als bei dessen Abwesenheit. Dies war indessen nicht mit Sicherheit festzustellen.

Nun konnte ich freilich durch einige quantitative Versuche konstatieren, daß bei der Einwirkung von überschüssigem NaCN auf $CuSO_4$-Lösungen auch bei Abwesenheit von Feoc die entwickelte Cyangasmenge stets beträchtlich kleiner war, als es nach obiger Gleichung der Fall sein sollte und glaubte ich zuerst darin einen Beweis dafür gefunden zu haben, daß neben Cu^I gewisse Mengen Cu^{II} in Lösung (trotz der Überschüsse von CN') bleiben. Aber es zeigte sich, daß der größte Teil des fehlenden Cyangases dem Umstand zuzuschreiben war, daß das Cyannatrium zufolge seiner Hydrolyse nach $NaCN + H_2O = NaOH + HCN$, NaOH bildet und daß auf diese ein Teil des Dicyans nach

$$(CN)_2 + 2\,NaOH = NaCN + NaCNO + H_2O$$

einwirkt.

Schließlich war noch zu prüfen, ob nicht der Luftsauerstoff ein primär gebildetes Cuproferrocyanid zum Cupriferrocyanid oxydiert. Auch diese Prüfung fiel negativ aus. Trotzdem ich $Na_2CuiFeoc$ mit überschüssiger Na_4Feoc-Lösung unter Wasserstoff erhitzte und filtrierte, und die erhaltenen Kristalle auch unter Wasserstoff auswusch, hatten diese doch dasselbe Aussehen wie die Meßnerschen und auch die Zusammensetzung eines $Na_2CuiFeoc$.

Es bleibt nach alledem nichts anderes übrig als anzunehmen, daß das durch CN' in Lösung gebrachte Cu^{II} nicht vollständig zu Cu^I reduziert wird, und daß, wenn CN' nicht in Überschuß genommen wird, die Bildung des $Na_2CuiFeoc$ nach dem Verfahren von Meßner in der auf Seite 5 beschriebenen Weise zustande kommt. Daß nach diesem Verfahren nur ein

geringer Teil des angewendeten Kupfers in die fragliche Verbindung übergeführt werden kann, leuchtet hiernach ein, wenn man bedenkt, daß beim Kochen von Cui_2Feoc und überschüssigem Na_4Feoc, nur ein Teil des Niederschlagskupfers in Lösung geht und von diesem wieder ein beträchtlicher Teil als zweiwertiges Kupfer in Lösung bleibt, d. h. nicht als das erwünschte $Na_2CuiFeoc$ zur Fällung gelangt.

Daß die Mutterlauge noch Kupfer gelöst enthält, konnte ich nachweisen und geht auch aus Meßners Angaben hervor. Wenn dieselbe durch Einwirkung von Luft oxydiert wird, fällt erneut $Na_2CuiFeoc$.

Einwirkung von Kupfersulfat auf Ferricyankalium.

Aus den Zahlen der Versuchsreihe IV ersehen wir, daß bei allen in Frage kommenden Mischungsverhältnissen zwischen Kupfersulfat und Ferricyankalium das Verhältnis von Cu : Feic im entstehenden Niederschlag gleich 1,5 : 1 ist, was der Formel

$$Cui_3Feic_2$$

entspricht.

Die Niederschlagsverhältnisse Cu : Feic werden also durch eine Gerade parallel zur Abzissenachse angedeutet.

Einwirkung von Kupferchlorür auf Ferrocyankalium.

Fig. III.

Aus dem Verlauf der ausgezogenen Linie in der Figur, welche das Verhältnis von Cu : Feoc in unserem Niederschlag darstellt, ersehen wir, daß es sich auch hier um verschieden zusammengesetzte Niederschläge handelt. Links beginnend, bemerken wir aus ihrem parallelen Lauf zur Abszisse von a bis b, daß wir bei einem Mischungsverhältnis Cu : Feoc von 0—2 ein konstantes Verhältnis von Cu : Feoc in Niederschlag gleich 2 haben.

Die Reaktion:

$$1.\ 2\,CuCl + K_4Feoc \rightarrow K_2Cuo_2Feoc + 2\,KCl$$

verläuft also vollständig. Das über diesem Mischungsverhältnis vorhandene K_4Feoc befindet sich in der überstehenden Lösung. In b ist seine Konzentratrion gleich 0 geworden, Cu und Feoc haben sich hier vollständig ausgefällt.

Bei einem Mischungsverhältnis Cu : Feoc größer als 2 könnte nun der Fall eintreten, daß CuCl auf den nach Gleichung 1 gebildeten Körper einwirkt, nach:

2. $K_2Cuo_2Feoc + CuCl = KCuo_3Feoc + KCl$
3. $K_2Cuo_2Feoc + 2\,CuCl = Cuo_4Feoc + 2\,KCl.$

Wenn z. B. nur 3 stattfände, und zwar vollständig, so würden sich die Resultate der punktierten Kurve b c d e anschließen. Das Niederschlagsverhältnis Cu : Feoc = 4 würde natürlich nicht überschritten werden können, da ja in ihm die abgesättigte Verbindung Cuo_4Feoc vorliegt.

Würde dagegen nur Gleichung 2 als ein vollständig verlaufender Vorgang in Frage kommen, so würde die hierbei entstehende Verbindung $KCuo_3Feoc$ nicht nach:

4. $KCuo_3Feoc + CuCl = Cuo_4Feoc + KCl$

weiter verändert, und die Resultate würden sich der Kurve b c f anschließen.

Die wirklichen Verhältnisse werden nun durch eine andere Kurve b g h dargestellt, welche sich, wie man sieht, in ihrer Gestalt der punktierten Linie b c f nähert, ohne indessen mit ihr zusammenzufallen.

Etwaige Fehler in der analytischen Bestimmung können für diese Abweichung nicht in Frage kommen, denn wenn die Kurve mit b c f zusammenfiele, dann würde sich im Intervall der Mischungsverhältnisse Cu : Feoc von 2 bis 3 in der über den gebildeten Niederschlägen befindlichen Lösung kein Kupfer vorgefunden haben, während doch welches konstatiert wurde. Wenn nun also auch sicher ist, daß die Reaktion 2 stattfindet, deutet der Kurvenverlauf doch an, daß dieselbe nicht vollständig, sondern umkehrbar verläuft.

Während wir also aus ihrem starken Ansteigen von b bis g ersehen, daß der Ersatz des einen K-Atoms der Verbindung K_2Cuo_2Feoc verhältnismäßig leicht erfolgt, zeigt uns der scharfe, bei g zu beobachtende Knick, wo die Zusammensetzung der Verbindung $KCuo_3Feoc$ erreicht ist, daß ein Ersatz des zweiten K-Atoms, also die Bildung der Verbindung Cuo_4Feoc nur sehr schwierig vor sich geht. Aus der Tabelle ist ja ersichtlich, daß wir bei einem Mischungsverhältnis, in welchem sich Cu : Feoc

gleich 10,4 verhält, erst ein Niederschlagsverhältnis derselben Stoffe gleich 3,75 erreichen. Die Verbindung Cuo_4Feoc wird also, wenn überhaupt, praktisch nur bei einem enormen Überschuß von Cu entstehen.

Wir haben also beim Mischen obiger Lösung mit Folgendem zu rechnen:

Bei einem Mischungsverhältnis Cu : Feoc kleiner als 2 entsteht K_2Cuo_2Feoc, der Überschuß von Feoc bleibt in Lösung. Zwischen einem Mischungsverhältnis Cu : Feoc gleich 2 und etwa 3,4 entstehen Gemische von K_2Cuo_2Feoc und $KCuo_3Feoc$. Bei einem Mischungsverhältnis gleich ca 3,4 entsteht wesentlich $KCuo_3Feoc$, gehen wir noch weiter im Kupferüberschusse, so gesellt sich dieser Verbindung noch Cuo_4Feoc bei, welche letztere für sich wahrscheinlich nicht zu erhalten ist.

Es dürfte für spätere Untersuchungen auf diesem Gebiet interessant sein, das Verhalten von Kupferchlorür zu freier Ferrocyanwasserstoffsäure zu untersuchen. Hierbei dürften natürlich nicht Lösungen von Kupferchlorür in Chlornatriumlösung, sondern solche in Salzsäure benutzt werden, wenn man beabsichtigt, dabei etwa die Verbindung Cuo_4Feoc zu erhalten.

Sämtliche mit Cuo und Feoc hergesteilten Niederschläge sind weiß.

Meßner hat, wie wir aus der Einleitung wissen, ein kristallisiertes Na_2Cuo_2Feoc durch Zusammenbringen einer Lösung von Kupfercyanürcyannatrium mit einer solchen von Ferrocyannatrium hergestellt.

Nach unseren Ergebnissen aus Fig. III können wir uns jetzt leicht erklären, warum nur dieses Salz entstehen konnte. In der Kupfercyanürcyannatriumlösung besteht Gleichgewicht nach

$$Cu(CN)_4''' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + 4\,CN'$$

auch hier ist die aktuelle Cuproionen-Konzentration außerordentlich klein und wenn Na_4Feoc zugesetzt wird, so tritt dieses in ungeheurem Überschusse gegenüber Cui auf, Bedingungen, unter denen, wie wir jetzt wissen, nur Na_2Cu_2Feoc gebildet werden kann. Ob dieses nun ausfällt, hängt davon ab, ob die Konzentration der Cuproionen so groß ist, daß das Löslichkeitsprodukt derselben mit Feoc''''-Ionen überschritten wird. Dies wird um so eher der Fall sein, je konzentrierter

die Lösung von Na_4Feoc genommen wird und je geringer der Überschuß an CN'-Ionen ist. Daher ist auch die Angabe Meßners zu verstehen, daß die Bildung seines Cuproferrocyanides ausbleibt, wenn in der Kupfercyanürcyannatriumlösung zu viel NaCN enthalten ist.

Einwirkung von Kupferchlorür auf Ferricyankalium.

Fig. IV.

Wir haben nach den bisherigen Ausführungen angenommen, daß die beim Vermischen von Cuprisalz mit Ferrocyanalkalisalz entstehenden Niederschläge Cupriferrocyanide sind. Wir müssen daher, worauf ja im theoretischen Teil der Einleitung hingewiesen ist, erwarten, daß Lösungen von Cuprosalzen und Ferricyanalkalisalzen ebenfalls Niederschläge von Cupriferrocyaniden hervorbringen, indem sich zunächst in ihnen die Reaktion:

$$1.\ Cu^{\cdot} + Feic''' = Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$$

abspielt. In der Tat fanden wir ja auch nach unseren Ergebnissen: Fig. I nichts, was einen Anhalt für den entgegengesetzten Verlauf obiger Reaktion gegeben hätte. Nehmen wir z. B. an, daß der durch einen großen Überschuß von $CuSO_4$ über K_4Feoc in Fig. I erhaltene Niederschlag, in welchem sich $Cu : Feoc = 2$ verhält, nicht nach Cui_2Feoc, sondern nach K_2Cuo_2Feic zusammengesetzt sei, so müßte sich, wenn wir die in diesem Fall einzig mögliche Reaktion:

$$2.\ 2\,CuSO_4 + 2\,K_4Feoc = KCuo_2Feic + 2\,K_2SO_4 + K_3Feic$$

als vollständig verlaufend annehmen, K_3Feic in der überstehenden Lösung nachweisen lassen. Dies würde allerdings nur dann der Fall sein, wenn wir ein nach Gleichung 2 zusammengesetztes Mischungsverhältnis haben; da wir aber hier, wie angenommen, mit einem Überschuß von $CuSO_4$ rechnen, so würde dieses K_3Feic mit $CuSO_4$ nach den Ergebnissen der Tab. IV Cui_3Feic_2 bilden, welche Verbindung das Verhältnis Cu : Fec im Niederschlag stets unter 2 herabdrücken würde. Letztere Erscheinung ist nicht beobachtet worden.

Deuten mithin diese Ergebnisse auf das ausschließliche Vorliegen von Ferrocyaniden hin, bestätigen sie also die Rich-

tigkeit der an die Spitze gestellten Annahme, so bringen wir durch die in das Gebiet der Reaktionen zwischen Cuo und Feic fallende Untersuchungen noch eine gewichtige Stütze für diese Ansicht.

Vermischen wir nämlich eine Lösung von Cuprosalz mit einer solchen von Ferricyankalium im Verh. Cuo : Fec $>$ 2,5, so beobachten wir in der überstehenden Lösung das Auftreten von Cupriionen, während doch die Ausgangslösung völlig frei davon war, ja bei einem Mischungsverhältnis Cu : Fec = 10,4 sind schon ca. 90% der Cuproionen oxydiert und als Cuprionen in die überstehende Lösung eingetreten; wir erhalten daher fast weiße Niederschläge, die nur Cuproferrocyanide sein können. Andererseits findet man in der Lösung über dem Niederschlag, den ein Gemisch der Lösungen von K_3Feic im Überschuß mit CuCl bildet, Ferrocyanid. Hieraus folgt zweifellos, daß eine Reaktion im Sinne der Gleichung $Cu^{\cdot} + Feic''' \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$ stattgefunden haben muß.

Betrachtet man nun nach diesen Vorbemerkungen, die sich aus Übersicht VI ergebenden Resultate an Hand der graphischen Wiedergabe in Fig. IV, so vereinfacht sich die Überlegung, wenn man sich klar macht, daß jeder Niederschlagsbildung die Ionen-Reaktion

$$Cu^{\cdot} + Feic''' = Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$$

vorangeht.

$Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ können also wegen dieser Umwandlung hier nur in äquivalenten Mengen entstehen und also auch aufeinander einwirken, welches Mischungsverhältnis von $Cu^{\cdot}$ und $Feic'''$ wir auch anwenden mögen. Schalten wir für den Augenblick die Möglichkeit eines Einflusses überschüssiger Cupro- oder Feic-Ionen auf den entstehenden Niederschlag aus, so muß die Zusammensetzung eben dieses Niederschlages den beim Vermischen äquivalenter Mengen von $CuSO_4$ und K_4Feoc erhaltenen identisch sein. Den letzteren haben wir gemäß dem in ihm gefundenen Verhältnis Cu : Fec gleich 1,24 als ein Gemisch von

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_2CuiFeoc$$

angesprochen.

Tatsächlich zeigen unsere Zahlen Tab. VI, daß das Verhältnis Cu : Fec ein ähnliches, nämlich 1,18 ist, wenn man ein Molekül CuCl mit einem Molekül K_3Feic mischt.

Wäre unsere Voraussetzung richtig, daß weder CuCl noch K_3Feic, je nach ihrem Vorherrschen einen Einfluß ausüben könnten, so würde der, wie wir eben gezeigt haben, bei sämtlichen Mischungsverhältnissen in diesem Falle nur mögliche Körper sich graphisch durch eine Gerade parallel zur Abszissenachse ausdrücken lassen.

Der wirkliche Verlauf der Niederschlags-Mischungskurve zeigt aber, daß unsere Annahme bezüglich des Feic''' nicht, bezüglich des Cu· aber zutrifft.

Fassen wir den Teil der Kurve links von b ins Auge, welcher die durch ein Mischungsverhältnis Cu : Fec kleiner wie 1 entstehende Niederschläge veranschaulicht, so sehen wir an ihrem allmählich stärker werdenden Ansteigen, daß eine Zunahme des Kupfers im Molekül stattfindet. Das überschüssige Feic ist dafür jedenfalls nicht verantwortlich zu machen; man hätte ja eine steigende Verdrängung des Feoc in demselben durch vermehrten Zusatz von Feic annehmen können, wodurch die Verbindung Cui_3Feic_2 entstanden wäre, welche aber sowohl eine Farbenänderung des Niederschlages, als auch eine stärkere Vermehrung des Feoc in der überstehenden Lösung im Verhältnis zur Gesamtheit des reduzierten Feic zur Folge gehabt hätte. Ersteres ist nicht, letzteres nur zum geringen Teil beobachtet worden. Vielmehr ist die Änderung des Niederschlags durch eine Verschiebung in der Konzentration der sich ausfällenden Ionen zu erklären. Habe ich z. B. in einem Falle 10 Cuo und 90 Feic und im anderen Falle 40 Cuo und 60 Feic, so kommen im ersteren die entstandenen und in Reaktion tretenden 10 Cui und 10 Feoc in bedeutend geringerer Konzentration zur Wirkung, als wenn wie im zweiten Falle die entstandenen 40 Cui und 40 Feoc reagieren.

Da wir nun aus Fig. I für Niederschläge, entstanden aus $CuSO_4$ und K_4Feoc, über welchen sich Feoc in Lösung befindet, das Gleichgewicht

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$$

angenommen haben, so ist zu erwarten, daß in je geringerer Konzentration Feoc zur Wirkung kommt, um so mehr das Gleichgewicht nach links zugunsten von

$$K_2Cui_3Feoc_2$$

verschoben wird. Wir haben es also auch in Fig IV auf der Strecke a bis g mit Gemischen der Verbindungen

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_2CuiFeoc$$

zu tun, in denen $K_2Cui_3Feoc_2$ um so mehr enthalten ist, je geringer die Feoc-Konzentration in der Lösung wird. Letzteres ist, wie gesagt, beim Fortschreiten von b nach a der Fall. Daß es sich auf der Strecke b a in der Tat nur um Cupriferrocyanide handeln kann, die zufolge der Reaktion:

$$Cu\cdot + Feic''' = Cu\cdot\cdot + Feoc''''$$

entstanden sind, lehrt unzweideutig noch folgende Überlegung:

Wenn nämlich alles Fec im Niederschlag als Feoc enthalten sein soll, so muß das bei der Niederschlagbildung aus der Lösung verschwundene Feic äquivalent dem angewandten Cuprokupfer sein, denn es kann nur so viel Feic verschwinden, wie nach obiger Gleichung reagiert. Das gilt natürlich nur für die Fälle, wo sich nach der Reaktion Feic in Lösung vorfindet. Folgende Übersicht zeigt, daß diese Bedingung erfüllt ist.

Vers. aus Tab. VI Nr.	Gemischt werden		In Lösg. nach Reaktion		Verschwundenes
	Cuo	Feic	Feic	Feoc	Feic
1	10,52	90,81	80,42	2,5	9,9
2	31,56	70,63	39,43	5,2	31,20
3	42,06	60,54	19,00	5,66	41,54
4	52,6	50,45	—	5,73	50,45

Interessant in dieser Beziehung ist auch die Tatsache, daß bei Verwendung äquivalenter Mengen Cuprosalz und Ferricyankalium nach der Reaktion kein Feic in der überstehenden Lösung gefunden wurde, sondern nur Feoc.

Der Verlauf der Kurve rechts von b gibt die Verhältnisse wieder, welche eintreten, wenn CuCl auf den in b vorliegenden Niederschlag einwirkt.

In b haben wir wegen des Vorhandenseins von Feocionen das Gleichgewicht.

a) $K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc.$

CuCl wird nun zunächst mit K_4Feoc im Sinne der Gleichung:

$$K_4Feoc + 2\,CuCl = K_2Cuo_2Feoc + 2\,KCl$$

reagieren (nach Fig. I), solange es einem Überschuß oder mindestens einer der Gleichung entsprechenden Menge K_4Feoc gegenübersteht. Durch die Wegnahme des K_4Feoc wird sich das Gleichgewicht a immer mehr nach links verschieben, d. h. $K_2CuiFeoc$ verschwindet zugunsten von $K_2Cui_3Feoc_2$; Cu : Fec im Niederschlag steigt und es mischt sich demselben eine wachsende Menge K_2Cuo_2Feoc bei. In gleichem Tempo wird auch die Konzentration des sich in der überstehenden Lösung aus $K_2CuiFeoc$ ergänzenden Feoc abnehmen und wenn alles $K_2CuiFeoc$ sich in $K_2Cui_3Feoc_2$ verwandelt hat, wird dieselbe schließlich gleich Null werden. Dies folgt aus den durch Fig. I wiedergegebenen Verhältnissen beim Mischen von $CuSO_4$ und K_4Feoc.

Während wir es also von b ausgehend über eine Strecke rechts mit Mischungen der Niederschläge

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_2Cuo_2Feoc + K_2CuiFeoc$$

zu tun haben, muß ein Punkt vorhanden sein, in welchem nur das Gemisch

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_2Cuo_2Feoc$$

vorliegt.

Die Lage dieses Punktes läßt sich in folgender Weise bestimmen. Da bei sämtlichen Reaktionen zwischen Cu· und Feic‴ stets Cu·· und Feoc‴‴ in äquivalenten Mengen entstehen müssen, so muß auf der ganzen Strecke von b bis zu dem gesuchten Punkt Feoc im Niederschlag + Feoc in Lösung äquivalent dem Cui im Niederschlag sein. In diesem Punkt verschwindet eben das Feoc aus der Lösung; dieselbe ist frei von Cu und Fec. Es fällen sich mithin die Komponenten vollständig aus und es muß in diesem Punkte Cui im Niederschlag gleich Feoc im Niederschlag sein. Dies trifft nur zu, wenn dessen Zusammensetzung die folgende ist:

$$1\ \text{Mol}\ K_2Cui_3Feoc_2 + 1\ \text{Mol}\ K_2Cuo_2Feoc,$$

also bei einem Mischungs- und Niederschlagsverhältnis Cu : Fec gleich 1,66. Dieser Punkt ist in der Figur mit m bezeichnet worden. Leider fehlen Versuche zwischen Mischungsverhältnis

Cuo : Feic 1,04 und 1,74, so daß ein experimenteller Beweis für diesen Punkt fehlt. Immerhin widersprechen die Bestimmungen nicht den Folgerungen.

Da rechts von m K_4Feoc aus der überstehenden Lösung verschwunden ist, so wird jetzt CuCl auf den Niederschlag selbst einwirken und es entsteht die Frage, welche von den Verbindungen

$$K_2Cui_3Feoc_2 \text{ oder } K_2Cuo_2Feoc$$

zuerst angegriffen wird. Aus der Tabelle VI ersehen wir, daß es sich bis zum Mischungsverhältnis 2, da sich kein Cuo in der überstehenden Lösung vorfindet, um vollständig verlaufende Reaktionen handelt. Nehmen wir daher zunächst an, daß die Reaktion

$$K_2Cuo_2Feoc + CuCl = K_2Cuo_2Feoc$$

stattfindet und prüfen wir diese Annahme an Fig. III, so sehen wir, daß die Reaktion umkehrbar ist und einen bestimmten Gehalt an Cuo in Lösung bedingt. Ein solcher ist nun bei Versuchsreihe VI nicht beobachtet worden und wird daher CuCl nicht auf $K_2CuoFeoc$, sondern auf $K_2Cui_3Feoc_2$ etwa nach

$$K_2Cui_3Feoc_2 + CuCl = KCui_3CuoFeoc_2 + KCl$$

so lange einwirken, bis alles $K_2Cui_3Feoc_2$ zugunsten von $KCui_3CuoFeoc_2$ verschwunden ist und wir schließlich eine Mischung der Verbindungen

$$KCui_3CuoFeoc_2 + K_2Cuo_2Feoc$$

vor uns haben, da K_2Cuo_2Feoc unverändert geblieben ist.

Ist die Reaktion vollständig verlaufen, so muß bei einem Mischungsverhältnis Cu : Fec = 2 auch im Niederschlage = Cu : Fec = 2 sein. Den diesen Bedingungen entsprechenden Punkt habe ich in der Kurve mit c bezeichnet.

Auf der Strecke m—c liegen mithin Gemische vor von $K_2Cuo_2Feoc + K_2Cui_3Feoc_2 + KCuoCui_3Feoc_2$, in c selbst K_2Cuo_2-$Feoc + KCuoCui_3Feoc_2$.

Gehen wir nun in der Kurve von c nach rechts, zu höherem Mischungsverhältnis Cuo : Feic, so findet keine vollständige Ausfällung der Komponenten mehr statt. Da in der überstehenden Lösung sich nur Cuo befindet und der Gehalt des Niederschlags an Cu wächst, so kann es sich nur um einen

Eintritt von Cuo in den letzteren, nicht um einen Ersatz von Cuo durch Cui handeln. Nach Fig III ist anzunehmen, daß CuCl zuerst

$$K_2Cuo_2Feoc$$

angreifen wird, denn aus jener Kurve ist ersichtlich, daß ein K-Atom verhältnismäßig leicht zu ersetzen, die Entfernung des letzten K-Atoms hingegen nur schwer zu erreichen ist. Hiernach würde zuerst die Reaktion:

$$K_2Cuo_2Feoc + CuCl \rightleftarrows KCuo_3Feoc$$

stattfinden, und zwar wegen des in Lösung befindlichen Cuo umkehrbar, so daß sie erst bei einem Überschuß von CuCl praktisch vollständig nach rechts verläuft. Wir werden also über eine Strecke rechts von c eine Mischung der Salze

$$KCui_3CuoFeoc_2 + KCuo_3Feoc$$

vor uns haben. Ist die Umwandlung beendet, dann sind im Niederschlag

$$1 \text{ Mol } KCui_3CuoFeoc_2 +$$
$$+ 1 \text{ Mol } KCuo_3Feoc$$

ein Gemisch, in welchem das Verhältnis Cu : Fec = 7 : 3 = 2,33 ist. In der Tat macht bei diesem Verhältnis die Kurve einen Knick, den ich mit e bezeichnet habe. Von e steigt dieselbe nur noch ganz allmählich an, ein Zeichen dafür, daß eine weitere Kupfervermehrung im Molekül nur mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Daß diese Vermehrung aber mit einem Auftreten von Cui in Lösung verknüpft ist, bedeutet, daß von nun ab Cuo das Cui aus dem Niederschlag verdrängt. Diese Verdrängung kann sich nur auf das noch vorhandene

$$KCui_3CuoFeoc_2$$

beziehen und kann nach:

$$KCuoCui_3Feoc_2 + 6\,CuCl \rightleftarrows KCuo_7Feoc_2 + 3\,CuCl_2$$

oder $KCuoCui_3Feoc_2 + 7\,CuCl \rightleftarrows 2\,Cuo_4Feoc + 3\,CuCl_2 + KCl$

gedacht werden. Wenn diese Umwandlungen vollendet sind, ist jedes Cuprikupfer aus dem Niederschlag verschwunden und derselbe muß weiß werden. Im ersteren Fall entsteht dann ein molekulares Gemisch von

$$KCuo_7Feoc_2 + KCuo_3Feoc$$

mit einem Niederschlagsverhältnis:

$$Cu : Fec = 10 : 3 = 3{,}3$$

im zweiten Falle ein Gemisch von

$$2 \text{ Mol } Cuo_4Feoc + 1 \text{ Mol } KCuo_3Feoc$$

mit einem Niederschlagsverhältnis

$$Cu : Fec = 11 : 3 = 3{,}66.$$

Da, wie aus Tab. VI hervorgeht, schon bei einem Niederschlagsverhältnis Cu : Fec = 3,3 fast weiße Niederschläge entstehen, ist wohl der ersteren Annahme der Vorzug zu geben. Natürlich kann dann auch das $KCuo_3Feoc$ durch einen größeren Überschuß von CuCl noch weiter in derselben Weise verändert werden, wie wir das bei dem Studium der Einwirkung von CuCl auf K_4Feoc kennen gelernt und besprochen haben. Wir haben also rechts von e zunächst Gemische von $KCuoCui_3Feoc_2 + KCuo_3Feoc + KCuo_7Feoc_2$, welche allmählich in solche von $Cuo_4Feoc + KCuo_3Feoc$ und schließlich in Cuo_4Feoc übergehen. Die Tatsache, daß man aus CuCl und K_3Feic reine Cuproferrocyanide herstellen kann, ist außerordentlich interessant und schließlich nicht zum mindesten ein Beweis für unsere eingangs gemachten theoretischen Auseinandersetzungen.

IV. Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Male durch Mischen der Lösungen von Cupri-Cuprosalzen mit solchen von Alkalisalzen der Ferri-Ferrocyanwasserstoffsäure in allen möglichen Verhältnissen Niederschläge hergestellt und deren Zusammensetzung bestimmt.

Beim Zusammenbringen von Cuprisalzen mit den Alkalisalzen der Ferricyanwasserstoffsäure entstehen in allen Mischungsverhältnissen Cupriferricyanide von der konstanten Zusammensetzung

$$Cu_3[Fe(CN)_6]_2.$$

Beim Zusammenbringen von Cuprosalzen mit Ferrocyaniden, wie auch beim Vermischen der Lösungen von

Cuprisalzen mit solchen von Ferrocyanwasserstoffsäure resp. deren Alkalisalzen einerseits, und von Cuprosalzen mit den Alkalisalzen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure andererseits entstehen stets Kupferferrocyanide. Hierbei ist die interessante Tatsache zu beobachten, daß sich ein Cuproferrocyanid nicht nur beim Vermischen der Lösung eines Cuprosalzes mit der eines Ferrocyanalkalisalzes bildet, sondern auch, wenn man die Lösung eines Ferricyanalkalisalzes mit einem großen Überschuß eines Cuprosalzes mischt.

Aus den Versuchsergebnissen und ihrer theoretischen Erklärung ergibt sich das Bestehen folgender einheitlicher Verbindungen.

Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

a) Cuprosalze.

Es entsteht:

$$(Na_2)K_2Cuo_2Feoc = (Na_2)K_2Cuo_2Fe(CN)_6$$

beim Mischen der Lösungen von Kupferchlorür und Ferrocyankalium (natrium) im Molverhältnis kleiner als 2 : 1. Von diesem Verhältnis ab geht die Verbindung bei Zunahme des Kupferüberschusses über die verschiedensten Gemische allmählich in die Form Cuo_4Feoc über, welche rein nicht zu existieren scheint.

b) Cuprisalze.

Es entsteht:

$$(Na_2)K_2CuiFeoc = (Na_2)K_2CuiFe(CN)_6$$

beim Mischen der Lösungen von Kupfersulfat und Ferrocyankalium (natrium) im Molverhältnis kleiner als 0,11 : 1.

$$(Na_2)K_2Cui_3Feoc_2 = (Na_2)K_2Cui_3[Fe(CN)_6]_2$$

beim Mischen derselben Lösungen im Molverhältnis 1,5 : 1.

$$Cui_2Feoc = Cui_2Fe(CN)_6$$

beim Mischen derselben Lösungen im Molverhältnis größer als 4 : 1.

Die zwischen diesen eben angedeuteten Mischungsverhätnissen liegenden Verbindungen bestehen aus Gemischen der betreffenden einheitlichen Salze.

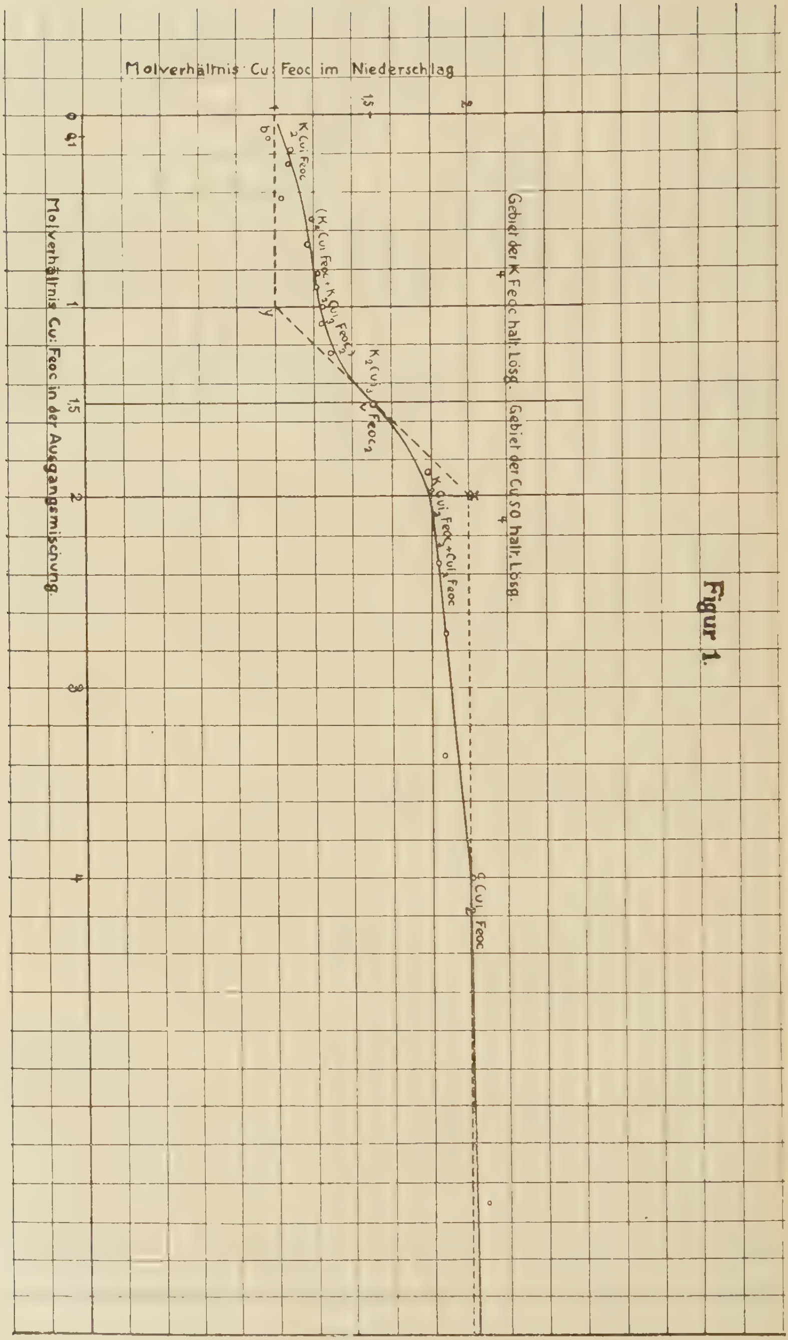
$$\mathbf{Cui_2Feoc = CuiFe(CN)_6}$$

entsteht auch beim Mischen von Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure im Molverhältnis größer als 2 : 1. Ist weniger Kupfersulfat, wie diesem Verhältnis entspricht, vorhanden, so scheinen Gemische von $Cui_2Fe(CN)_6$ und $H_2Cui_3[Fe(CN)_6]_2$ zu entstehen.

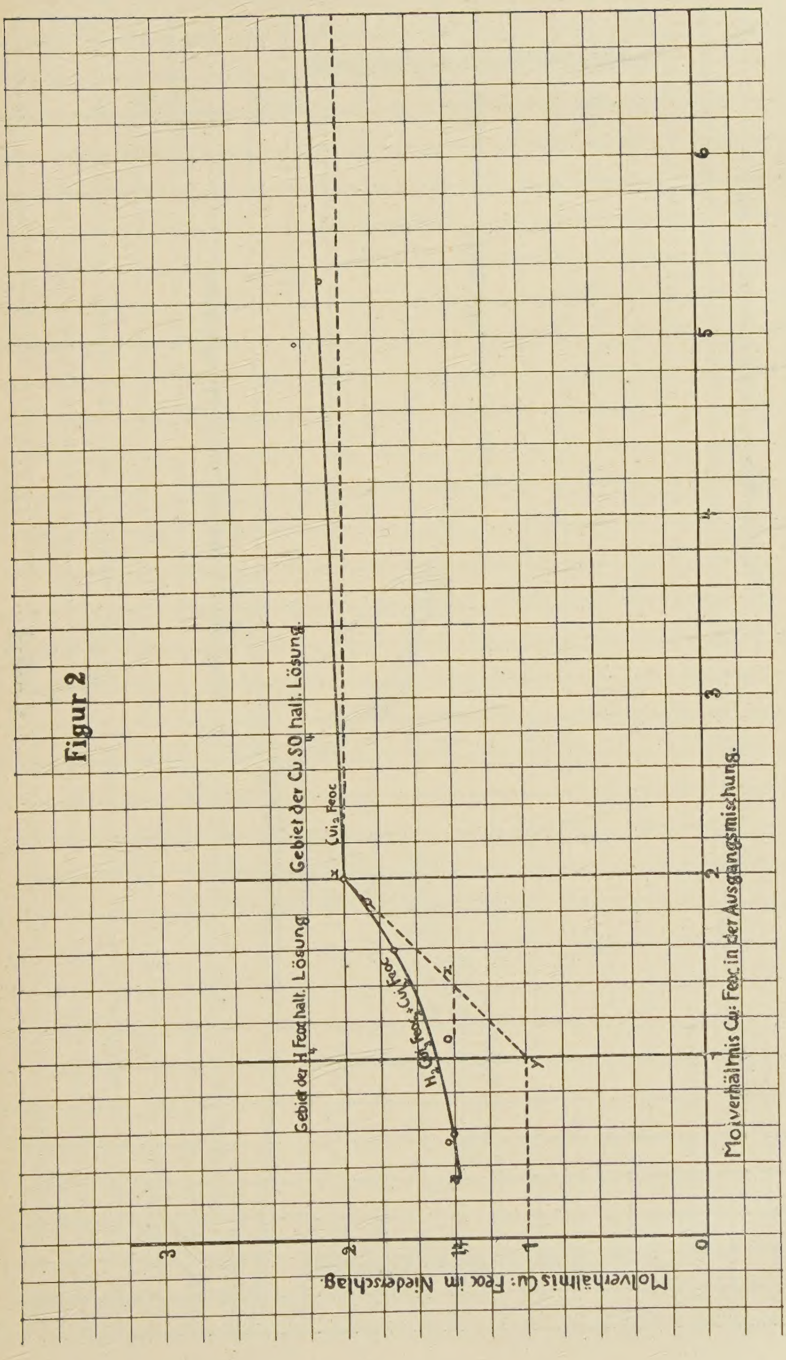
Beim Mischen der Lösungen von Cuprosalzen mit Ferricyanalkalisalzen entstehen keine einheitlichen Verbindungen. Die Zusammensetzung dieser verschiedenartigen Kupferferrocyanide schwankt zwischen den Verbindungen

$$(Na_2)K_2CuiFe(CN)_6 \text{ und } Cuo_4Fe(CN)_6.$$

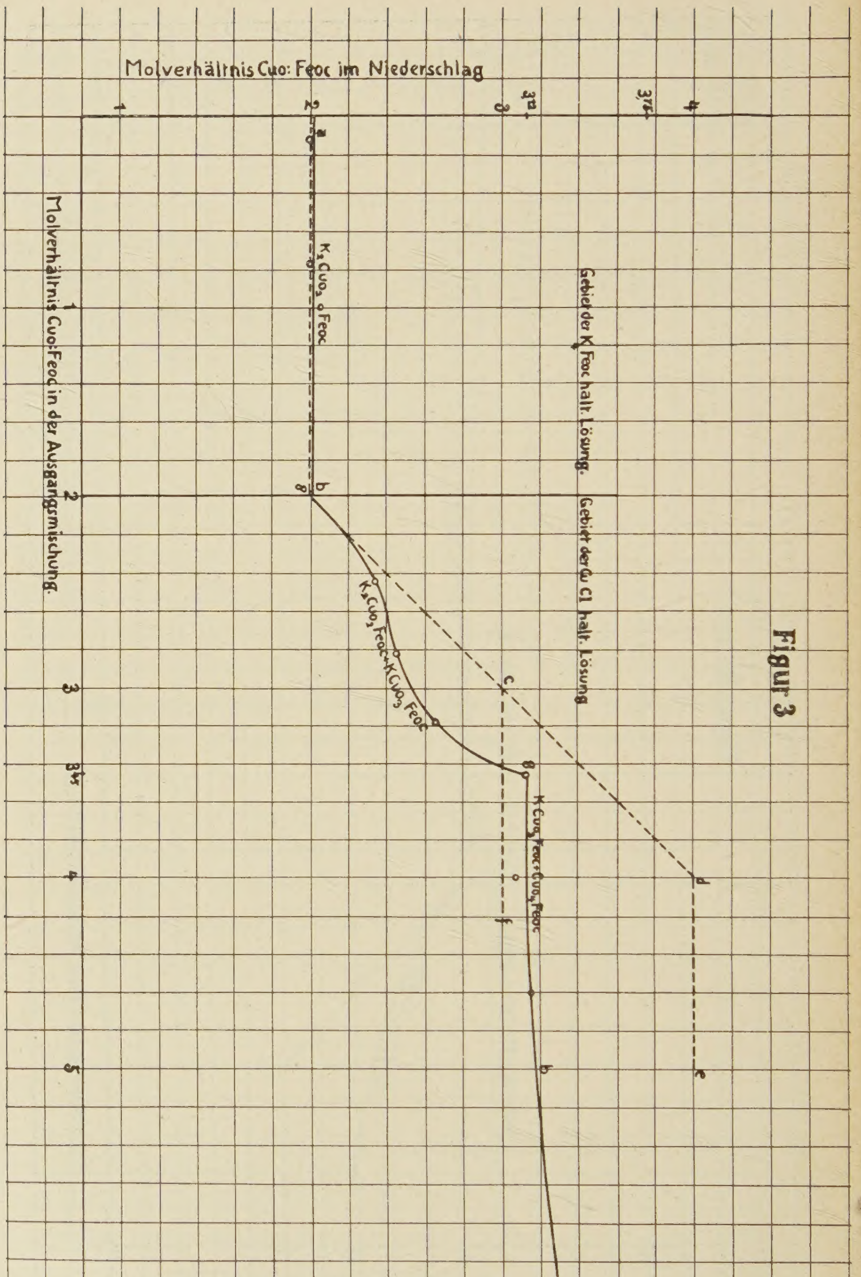
Was die Bildung des von Meßner erhaltenen Natriumcupriferrocyanids und Natriumcuproferrocyanids betrifft, so habe ich für deren Bildung eine Erklärung gegeben.


Molverhältnis Cu: Feoc im Niederschlag
Molverhältnis Cu: Feoc in der Ausgangsmischung
Gebiet der K4FeOc halt. Lösg.
Gebiet der CuSO4 halt. Lösg.

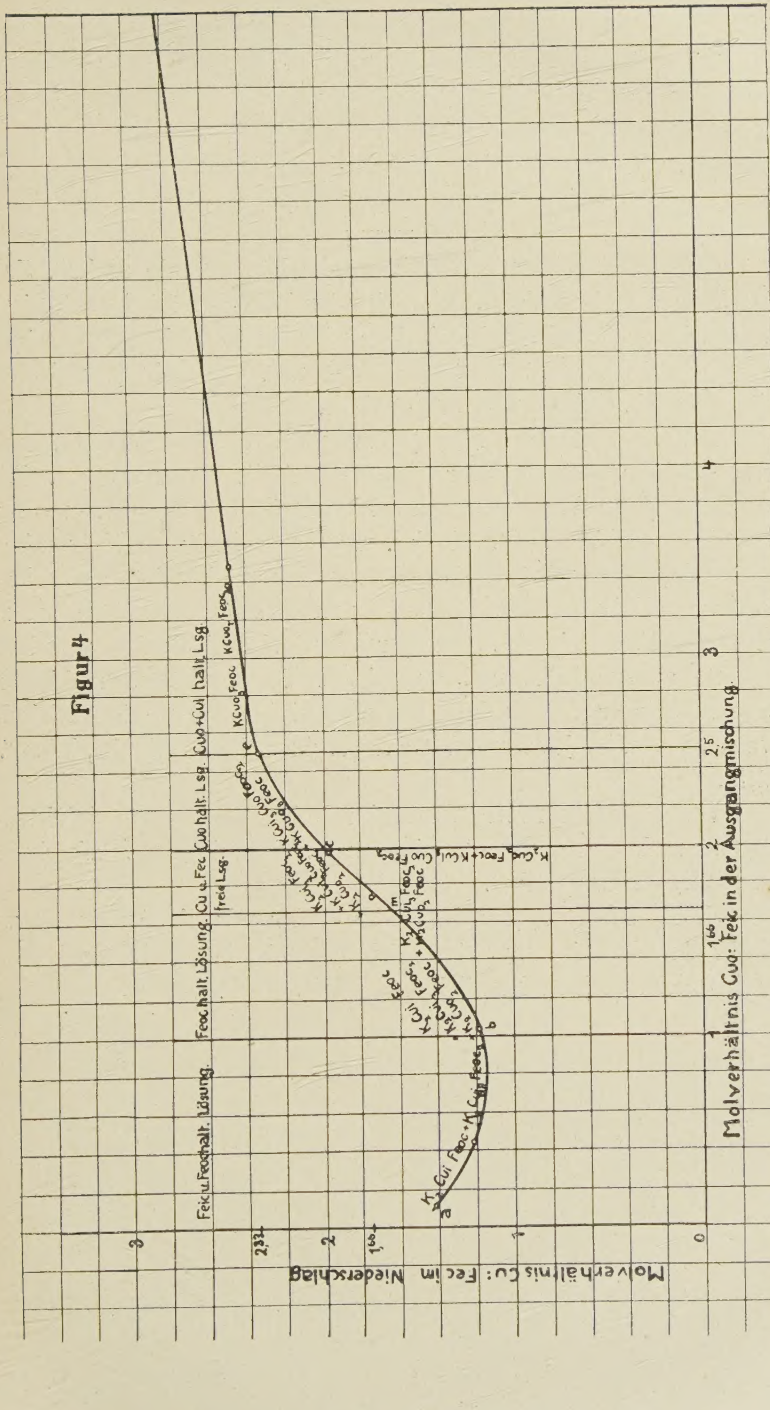
Figur 1.


Gebiet der H_4Feoc halt. Lösung
Gebiet der $CuSO_4$ halt. Lösung.
Molverhältnis Cu: Feoc in der Ausgangsmischung.
Molverhältnis Cu: Feoc im Niederschlag.
0
1
2
3
4
5
6
1
1½
2
3

Figur 2


Molverhältnis Cuo: Feoc im Niederschlag
Molverhältnis Cuo:Feoc in der Ausgangsmischung.
Gebiet der K4 Feoc halt. Lösung.
Gebiet der Cu Cl halt. Lösung
K2CuO2 . Feoc
K2CuO2 Feoc+KCuO2 Feoc
KCuO2 Feoc+CuO2 Feoc

Figur 3


Molverhältnis Cu : Fec im Niederschlag
Molverhältnis Cuo : Feic in der Ausgangmischung
Feic u. Feochalt. Lösung.
Feoc halt. Lösung.
Cu u. Fec freid Lsg.
Cuo halt. Lsg.
Cuo+Cui halt. Lsg.
3
2,33
2
1,66
1
0
1
1,66
2
2,5
3
4

Figur 4

Lebenslauf.

Ich, Ernst Franz Theodor Kellerhoff, wurde am 20. Juli 1879 zu Iserlohn (Westf.) als Sohn des im Jahre 1894 zu Aachen verstorbenen Landgerichtsdirektors Franz Kellerhoff und seiner Ehefrau Marie, geb. Fleitmann, geboren. Ich bin preußischer Staatsangehörigkeit und evangelisch.

Ich besuchte das Realgymnasium der Stadt Iserlohn und machte dortselbst zu Ostern 1899 das Abiturientenexamen. Ich studierte dann Wintersemester 1899/1900 bis Sommersemester 1901 (einschl.) an der Königl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, Wintersemester 1901/02 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Sommersemester 1902 bis Sommersemester 1903 (einschl.) an der Universität Leipzig, woselbst ich das anorganische und organische Verbandsexamen ablegte.

Seit dieser Zeit bin ich für die Vereinigten Deutschen Nickelwerke, vorm. Fleitmann, Witte & Co. zu Schwerte/Ruhr, Westf., tätig.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für Elektrochemie und technische Chemie der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Müller, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.